

ANDRÉ RICARDO CAPRA

**DESENVOLVIMENTO DE INTERMETÁLICOS Fe/Al ATRAVÉS DE
ASPERSÃO TÉRMICA E TRATAMENTO POSTERIOR**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Ramón Sigifredo Cortés Paredes

**CURITIBA
2005**

Aos meus pais, Maria Luiza e Angelo, por terem proporcionado a oportunidade dos estudos, e minha irmã Ângela, por estar sempre ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

- Ao PG-Mec – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná
- Ao Labats – Laboratório de Aspersão Térmica, pela utilização das dependências na deposição das amostras.
- Ao LaMaTS – Laboratório de Materiais e Tratamentos Superficiais, pela utilização na realização do tratamento térmico e preparação metalográfica.
- Ao LACTEC – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, em especial à Unidade Tecnológica de Mecânica, por disponibilizar as instalações para a preparação dos corpos de prova.
- Ao meu orientador Dr. Ramón S. C Paredes, pelas discussões e por me ajudar a nunca desistir da elaboração deste trabalho.
- Aos amigos e engenheiros Rodrigo Bubniak Silvério, Anderson Pukasiewicz e João Eduardo Lima, pela ajuda na preparação das amostras discussão dos resultados.
- A Joceli pela grande ajuda na preparação das amostras.
- Aos amigos e colegas do Departamento de Mecânica e Emissões do Lactec.
- Aos amigos e colegas da CSN, em especial ao Nicodemos e a Marta, por terem auxiliado na obtenção de importantes informações.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	III
SUMÁRIO	IV
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	XIII
RESUMO.....	XIV
ABSTRACT	XV
1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVO.....	19
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	21
3.1 Ácido Naftênico	21
3.1.1 Índice de acidez.....	23
3.1.2 Velocidade	24
3.1.3 Teor de enxofre	25
3.1.4 Temperatura	26
3.1.5 Aparência	26
3.1.6 Materiais utilizados nas linhas de processo	27
3.1.7 Distribuição da corrosão naftênica nas unidades de processo	30
3.2 Difusão.....	32
3.3 Diagramas de equilíbrio Fe/Al e Al/Ni.....	36
3.4 Intermetálicos Fe/Al	39
3.5 Processos de deposição de alumínio e formação de intermetálico FeAl	41
3.5.1 Aspersão Térmica.....	41

3.5.1.1	Processo de aspersão térmica a chama oxiacetilênica - FS.	43
3.5.1.2	Processo de aspersão térmica por arco elétrico - ASP	45
3.5.1.3	Características dos revestimentos	47
3.5.2	Camadas produzidas pelo contato do substrato com Al	50
3.5.3	Alonização	51
3.5.4	Camada produzida pelo contato do substrato com Al líquido.....	53
3.5.5	Camada produzida por tratamento térmico pós aspersão térmica ..	61
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	66
4.1.	Caracterização dos corpos de prova	71
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
5.1	Refusão manual em substrato de aço carbono.....	73
5.1.1.	Microscopia ótica.....	73
5.1.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	75
5.1.3	Microdureza Vickers	78
5.2	Refusão manual em substrato de aço inoxidável.....	79
5.2.1	Microscopia ótica.....	79
5.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	81
5.2.3	Microdureza Vickers	83
5.3	Refusão automatizada em substrato de aço Carbono	83
5.3.1	Microscopia ótica.....	83
5.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	85
5.3.3	Microdureza Vickers	88
5.4	Tratamento térmico em forno	89

5.4.1	Tratamento Térmico a 700 °C (3 horas)	90
5.4.1.1	Microscopia ótica.....	90
5.4.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	91
5.4.1.3	Microdureza Vickers	94
5.4.2	Tratamento Térmico a 900 °C (3 horas)	95
5.4.2.1	Microscopia ótica.....	95
5.4.2.2	Microdureza Vickers	96
5.4.3	Tratamento Térmico a 1100 °C (3 horas)	96
5.4.3.1	Microscopia ótica.....	96
5.4.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	97
5.4.3.3	Microdureza Vickers	100
5.4.4	Tratamento Térmico a 700 °C (1 hora).....	101
5.4.4.1	Microscopia ótica.....	101
5.4.4.2	Microdureza Vickers	102
5.4.5	Tratamento Térmico a 900 °C (1 hora).....	103
5.4.5.1	Microscopia ótica.....	103
5.4.5.2	Microdureza Vickers	104
5.4.6	Tratamento Térmico a 1100 °C (1 hora)	104
5.4.6.1	Microscopia ótica.....	104
5.4.6.2	Microdureza Vickers	105
5.5	Ensaio em câmara de névoa salina	107
5.5.1	Microscopia Ótica	108
5.5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	109
6	CONCLUSÕES.....	112

7	TRABALHOS FUTUROS.....	117
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118
9	APÊNDICE.....	122
9.1	Caracterização - Aços Alonizados utilizados na indústria do petróleo.....	122
9.1.1	Análise Química	122
9.1.2	Análise Metalográfica	122
9.1.3	Difração de raios-X - Difusão do alumínio no aço CCrMo	126
9.1.4	Análise de microdureza	129
9.2	Cupons de Aço Aspergido e Refundido.....	131
9.2.1	Análise metalográfica	132
10	ANEXOS	134
10.1	Gráficos EDS.....	134

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Crescimento da produção de petróleo naftênico no mundo. (Skippins et al., 2002).....	16
Figura 2: Crescimento da produção de petróleo pesado na América (Skippins et al., 2002).	17
Figura 3: Estrutura genérica do ácido naftênico. (Gabetta, 2003)	22
Figura 4: Tipos de ácidos naftênicos. (Gabetta, 2003).....	22
Figura 5: Taxa de corrosão do aço carbono (TAN = 6 KOH/g), (Xingiang, 2003)	29
Figura 6: Taxa de corrosão do aço carbono (TAN = 6 KOH/g), (Xingiang, 2003)	30
Figura 7: Diagrama esquemático de refino de petróleo	31
Figura 8: Representação esquemática de (a) difusão por lacuna e (b) difusão intersticial (Guy, 1980).....	34
Figura 9: Diagrama de fases Fe/Al, (ASM Handbook -1999).....	37
Figura 10: Diagrama de equilíbrio Al/Ni, (ASM Handbook -1999).....	39
Figura 11. Características da formação da camada depositada por AT (Krepiski, 1993).	42
Figura 12. Esquema das instalações e da pistola do processo a chama oxiacetilênica (FS), (Paredes, et al, 2003)	44
Figura 13. Esquema das instalações e da pistola do processo a arco elétrico (ASP), (Paredes et al, 2003)	46
Figura 14: Morfologia dos revestimentos de Al sobre aço depositado pelos processos FS (a), ASP (b), 200x, ataque químico: 0,5-1% HF (Paredes, 1998).....	49
Figura 15: Aço carbono aluminizado em caixa (ASM Handbook -1999)	50
Figura 16 – Inoxidável aluminizado.....	52
Figura 17 – Inoxidável aluminizado em caixa	52
Figura 18: Camada obtida por imersão em banho líquido (ASM Handbook -1999).....	53

Figura 19: Microestrutura das amostras obtidas por imersão em banho líquido (Kobayashi, et al. ,2002)	54
Figura 20: Microestrutura das amostras tratadas a 600 °C (873 K), 800 °C (1073 K), 1000 °C (1273 K) e 1100 °C (1373 K), durante 20 minutos.....	56
Figura 21: Microestrutura das amostras tratadas a 600 °C (873 K), 800 °C (1073 K), 1000 °C (1273 K) e 1100 °C (1373 K), durante 1 hora (3,6 ks).....	57
Figura 22: Perfil de microdureza das amostras tratadas termicamente a 600 °C (873 K), durante 1 hora.	59
Figura 23: Perfil de microdureza das amostras tratadas a 1100 °C (1373 K), durante 1 hora.	60
Figura 24: Camadas tratadas termicamente - substrato de aço carbono (Oki et al)	61
Figura 25: Difração de Raio X – substrato de aço carbono (Oki et al).....	62
Figura 26: Resultados de microdureza Vickers – substrato de aço carbono (Oki et al).....	63
Figura 27: Camadas tratadas termicamente – substrato de aço inoxidável (Oki et al)	63
Figura 28: Difração Raio X – substrato de aço inoxidável (Oki et al).....	64
Figura 29: Microdureza Vickers – substrato de aço inoxidável (Oki et al)	65
Figura 30: Aspecto dos corpos de prova após aspersão térmica a chama oxiacetilênica.	67
Figura 31: Dispositivo automatizado utilizado para refusão das amostras ensaiadas.....	68
Figura 32: Aspecto final dos corpos de prova refundidos pelo processo automatizado.....	68
Figura 33: Aspecto dos corpos de prova tratados termicamente.....	69
Figura 34: Câmara de Ensaio de névoa salina (Salt Spray).	70
Figura 35: Aspecto metalográfico dos cps de aço carbono aspergidos e refundidos manualmente	74
Figura 36: MEV. Imagem de elétrons retro-espalhados - refusão manual com préaquecimento	76
Figura 37: MEV. Imagem de elétrons retro-espalhados - refusão manual sem préaquecimento	76

Figura 38: Valores de microdureza Vickers – substrato de aço carbono refundido manualmente.	79
Figura 39: Aspecto metalográfico dos cps de aço inoxidável, aspergidos e refundidos manualmente	80
Figura 40: Imagem de elétrons retro-espalhados - refusão manual com preaquecimento....	81
Figura 41: Imagem de elétrons retro-espalhados - refusão manual sem preaquecimento....	82
Figura 42: Valores de microdureza Vickers.....	83
Figura 43: Revestimento de Fe/Al obtido por refusão automatizada em substrato de aço carbono	84
Figura 44: Microestrutura obtida via MEV – refusão automatizada em aço carbono.....	86
Figura 45: Microestrutura obtida via MEV – refusão automatizada	86
Figura 46: Perfil de microdureza – substrato de aço carbono refundido por processo automatizado	88
Figura 47: Microestrutura das amostras tratadas a 700°C durante 3 h. (TT 01)	90
Figura 48: Microestruturas da amostra tratada termicamente a 700 °C obtida via MEV.....	92
Figura 49: Perfil de microdureza – Amostra tratada termicamente a 700 °C durante 3 horas (TT 01)	94
Figura 49: Microestrutura das amostras tratadas a 900°C durante 3 h (TT 02)	95
Figura 50: Perfil de microdureza – Amostra tratada termicamente a 900 °C durante 3 horas (TT 02)	96
Figura 51: Microestrutura das amostras tratadas a 1100°C durante 3 h. (TT 03)	97
Figura 52: Microestruturas obtida via MEV – Tratamento a 1100 °C	98
Figura 53: Perfil de microdureza – Amostra tratada termicamente a 1100 °C durante 3 horas (TT 03)	100
Figura 54: Microestrutura das amostras tratadas a 700°C durante 1 h. (TT 04)	101
Figura 55: Perfil de microdureza – Amostra tratada termicamente a 700 °C durante 1 hora (TT 04)	102

Figura 56: Microestrutura das amostras tratadas a 900°C durante 1 h. (TT 05)	103
Figura 57: Perfil de microdureza – Amostra tratada termicamente a 900 °C durante 1 hora (TT 05)	104
Figura 58: Microestrutura das amostras tratadas a 1100°C durante 1h. (TT 06)	105
Figura 59: Perfil de microdureza – Amostra tratada termicamente a 1100 °C durante 1 hora (TT 06)	106
Figura 60: Aspecto da amostra de aço carbono refundida automaticamente após ensaio Salt Spray	107
Figura 61: Microestrutura da amostra de aço carbono refundida após ensaio de Salt Spray	108
Figura 62: Microestrutura obtida via MEV das amostras refundidas e ensaiadas em câmara Salt Spray	110
Figura 63. Microestrutura do metal de base sem presença de alumínio. Ataque Nital 2% ..	123
Figura 64. Microestrutura de aço alonizado – substrato de aço ao CrC. Ataque Nital 2% (100X)	123
Figura 65. Microestrutura da região onde houve formação de grãos poligonais a colunares nos aços alonizados. Ataque - Marble + Ácido fluorídrico.....	124
Figura 66. Microestrutura de aço inoxidável AISI 304 alonizado (<i>ASM Handbook</i> -1999)..	124
Figura 67: Microestrutura do aço alonizado – substrato de aço ao CrC.....	125
Figura 68: Região escura central	125
Figura 69: Alumínio em contorno de grão.....	125
Figura 70: Análise EDS. (a) Região escura superficial e (b) Região clara.	128
Figura 71: Análise EDS substrato aço alonizado.	128
Figura 72. Perfil de microdureza Vickers 0,5 Kg – aço alonizado	129
Figura 73. Perfil de microdureza Knoop 0,1 Kg – aço alonizado	130
Figura 74: Cupons de aço 5Cr/1/2Mo montados no dispositivo.....	131
Figura 75: Processo de Refusão em substrato de aço 5Cr ½ Mo	132

Figura 76: Cp's de aço 5Cr ½ Mo refundidos	132
Figura 77: Microestrutura dos cupons de aço 5Cr ½ Mo refundidos	133
Figura 78: Gráficos EDS – Amostra refundida por processo automatizado (REF 01)	134
Figura 79: Gráficos EDS – amostra ensaiada em câmara Salt Spray (REF 02)	135
Figura 80: Gráficos EDS – Amostra tratada termicamente em forno a 700 °C durante 3 horas (TT 01)	136
Figura 81: Gráficos EDS – Amostra tratada termicamente em forno a 1100 °C durante 3 horas (TT 03)	137

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Influência da velocidade e da turbulência, linha de transferência em trechos retos e curvos.	25
Tabela 2: Taxa de corrosão por acidez naftênica de vários aços.	28
Tabela 3: Fases presentes – diagrama Fe/Al	37
Tabela 4: Valores de microdureza dos diversos intermetálicos	58
Tabela 5: Relação de amostras tratadas termicamente	69
Tabela 6: Resultado da análise por EDX nos pontos indicados nas figuras 36 e 37.77	
Tabela 7: Resultado da análise por EDX nos pontos indicados nas figuras 40 e 41.82	
Tabela 8: Resultados da análise por EDS nos pontos indicados nas figuras 44 e 45	87
Tabela 9: Análises por EDS nos pontos indicados.....	93
Tabela 10: Análises por EDS nos pontos indicados na figura XX	99
A Tabela 11 indica a porcentagem dos elementos em cada uma das áreas do revestimento analisadas.	110
Tabela 11: Análises por EDS nos pontos indicados	110
Tabela 12: Composição química de aço Alonizado [%].	122
Tabela 13. Resultados da análise EDS realizado no MEV.....	127

RESUMO

A formação de intermetálicos Fe/Al em amostras preparadas através de aspersão térmica e posterior refusão com maçarico e tratamento térmico em forno é estudada. O objetivo é avaliar as estruturas formadas, e correlacionar com os materiais utilizados atualmente para diminuir a taxa de corrosão nos aços utilizados no refino de petróleo com elevado índice de acidez naftênica.

Através de análises microestruturais por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, análise semiquantitativa de fases e análise por microdureza Vickers, foram avaliados os revestimentos depositados através de aspersão térmica por chama oxiacetilênica e posterior refusão manual, automatizada e tratamento térmico. Além das análises microestruturais, nas amostras refundidas por processo automatizado foi realizado também ensaio de corrosão por névoa salina, com o objetivo de verificar a resistência à corrosão neste meio dos revestimentos obtidos.

Verificou-se que em todas as amostras, independente do processo de pós-tratamento utilizado, houve a formação de camadas homogêneas de intermetálicos Fe/Al. As variações, com relação aos tipos de intermetálicos formados foram relacionadas principalmente com a temperatura e controle dos parâmetros de refusão, e com a temperatura e tempo para as amostras tratadas termicamente.

As amostras submetidas ao ensaio de corrosão por névoa salina apresentaram os resultados esperados, sendo que o efeito protetor foi obtido.

Finalmente pode-se afirmar que é viável a transformação da superfície de aços ao carbono e inoxidáveis em superfícies com camada homogênea de intermetálicos Fe/Al através de aspersão térmica a posterior refusão. Estes intermetálicos apresentam características similares aos aços alonizados fabricados em fornos com atmosfera controlada a elevada temperatura.

ABSTRACT

The Fe/Al intermetallic development in samples prepared through thermal spray followed by remelting with oxygen lance and thermal treatment in furnace is studied, with the objective to evaluate the formed structures, and to correlate with the materials used currently to diminish the rate of corrosion in the refining of oil with high naftenic acid value.

Through microstructural analyses using optic microscopy, SEM, semiquantitative phases analysis and Vickers micro hardness tests, coatings were evaluated for manual remelting processes, automatized remelting process and thermal treatment, described above. Beyond the microstructural analyses, in the samples remelted by automatized process, Salt Spray corrosion tests had been carried through, with the objective of verifying the corrosion resistance of the coatings.

It was observed that in all of tested samples, independent of the post treatment process used, the development of a homogeneous Fe/Al intermetallic layers occur. The variations, with relation to the types of intermetallic formed, had been mainly related with the temperature and parameters control of the remelting process, and with the temperature and time for the treated samples.

The samples submitted to Salt Spray corrosion test presented the expected results, being that the protective effect was gotten.

Finally it can be affirmed that is viable the surface transformation of stainless steel and carbon steel in surfaces with homogeneous layer of Fe/Al, through thermal spray and posterior remelting. These intermetallics have similar characteristics to alonized steel manufactured in furnace with controlled atmosphere and high temperature.

1. INTRODUÇÃO

As pressões econômicas e o elevado custo do petróleo estão forçando cada vez mais as refinarias o redor do mundo a utilizarem petróleo pesado ou ácido nos seus processos. A vantagem neste caso está no preço de venda mais baixo (80%), quando comparado ao petróleo dito leve. (Kapusta, et al. ,2004).

A exploração dos óleos pesados ou naftênicos vêm crescendo ano a ano e já responde por 8,5% da produção mundial, devendo chegar a 10% em 2009. A Figura 1 mostra a tendência de crescimento na produção deste tipo de óleo no mundo.

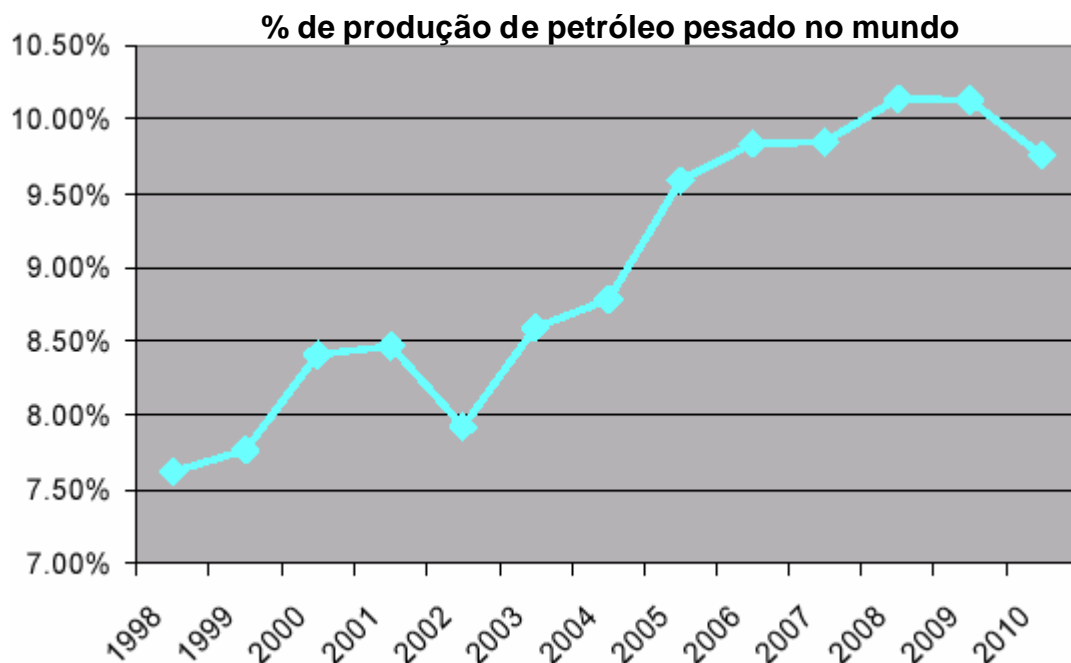


Figura 1: Crescimento da produção de petróleo naftênico no mundo. (Skippins et al., 2002)

No Brasil, a produção de petróleo com alto índice de acidez naftênica está relacionada diretamente com as bacias produtoras existentes. O tipo de exploração mais difundida em nosso país, com 68% é a exploração marinha a alta profundidade, sendo esta tecnologia de exploração detida por nós. Normalmente os óleos explorados a alta profundidade são pesados e com grande quantidade de ácidos

naftênicos. Em 2002, somente no campo de Marlim foram produzidos 580mbd (milhões de barris por dia), de petróleo pesado. A Figura 2 mostra a tendência de crescimento da produção de petróleo pesado (índice de acidez naftênica maior que 1), nas Américas.

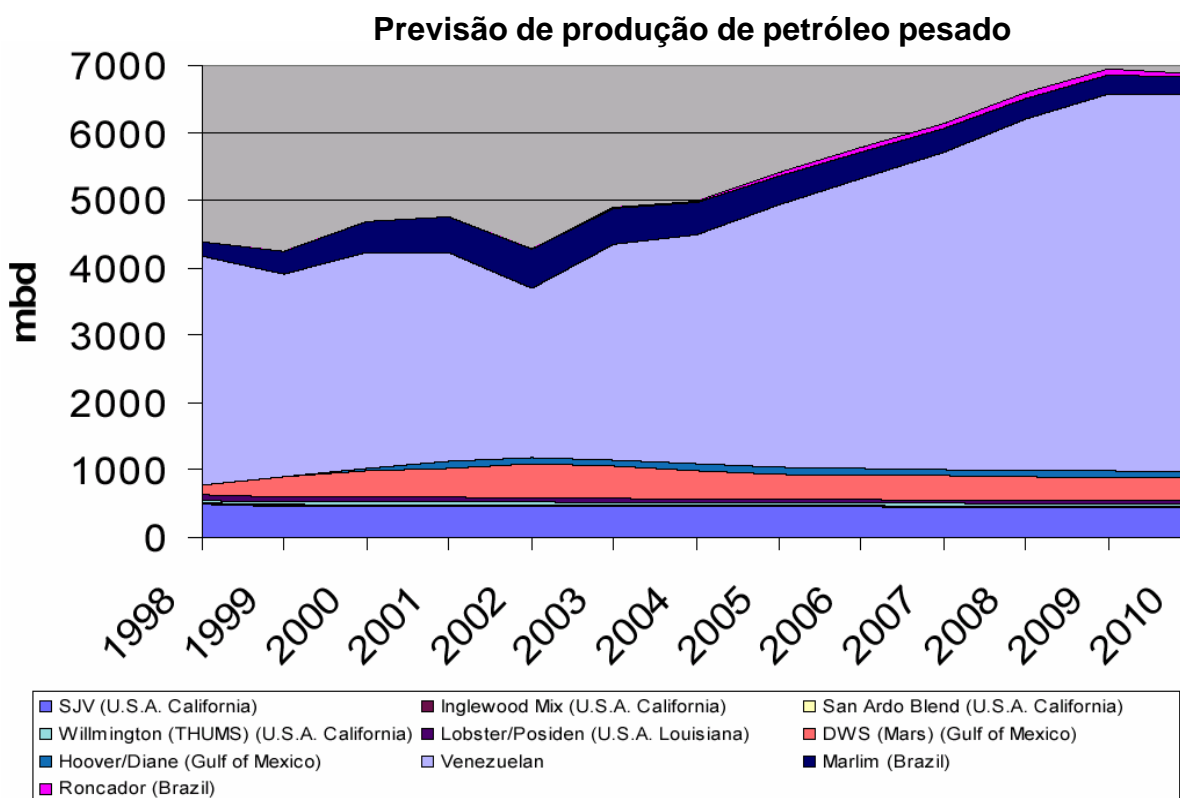


Figura 2: Crescimento da produção de petróleo pesado na América (Skippins et al., 2002).

O preço do barril do petróleo com alto índice de acidez tende a ser mais baixo devido a problemas relacionados à corrosão de materiais, falhas de equipamentos ou simplesmente porque são novos e desconhecidos para o mercado. Se estes problemas não forem propriamente gerenciados ou entendidos, os benefícios gerados pelo preço mais baixo podem ser consumidos pelos altos custos de processamento ou pela deterioração causada pela corrosão.

Com relação à corrosão ocasionada pelo refino do petróleo pesado, existem dois métodos de se evitar ou reduzir a corrosão naftênica.

O primeiro método está relacionado com a modificação do processo de refino. A técnica mais utilizada seria a realização de mistura entre petróleo pesado e leve.

Neste caso, como a diluição é linear, petróleo com baixo índice de acidez misturado ao petróleo com acidez elevada resulta em uma acidez média, diminuindo assim a corrosão por ácidos naftênicos. Este processo depende de uma flexibilidade operacional que nem sempre é viável, pois é difícil prever campanhas com determinados tipos de petróleos mais ou menos ácidos. Além da mistura, outra técnica de modificação de processo utilizada é a neutralização por remoção, onde se adiciona cal ou soda cáustica no sistema de pré-aquecimento de carga. Esta adição apresenta vários inconvenientes, como elevado consumo de soda, em função do índice de acidez do petróleo, formação de emulsão e entupimento dos permutadores de calor e contaminação do resíduo de fundo com naftanato de sódio.

Além da modificação do processo, outra maneira de se diminuir a corrosão gerada por ácidos naftênicos é através da seleção e alteração dos materiais utilizados em tubulações, fornos, torres, etc. A apropriada seleção dos materiais é o método mais usual utilizado no controle da corrosão naftênica.

A substituição do material de um determinado local por outro que apresente resistência à corrosão naftênica mais elevada pode apresentar um custo elevado. Sendo assim, o revestimento visando a proteção por barreira pode ser uma excelente alternativa para a redução de custos com manutenção e aumento da resistência a corrosão por ácidos naftênicos.

Na atualidade são fabricadas tubulações de aços alonizados[®] (aços ao carbono com 5% de cromo, aluminizados em forno com através de contato com vapor de alumínio), de pequeno diâmetro. Estes aços vêm sendo utilizados em algumas refinarias da Petrobrás com resultados satisfatórios. Porém, apresentam algumas limitações de manutenção e elevado custo.

2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo avaliar os revestimentos formados através de processo de deposição de alumínio por aspersão térmica e posterior refusão, visando a formação de intermetálicos do tipo Fe/Al, desenvolvendo assim uma técnica de aplicação de revestimento em materiais que estejam sujeitos à corrosão em ambientes contendo ácido naftênico, no refino do petróleo. Esta técnica poderá ser aplicada tanto para a fabricação dos equipamentos, como também na manutenção dos mesmos, especialmente em tubulações de pequeno e grande diâmetro.

Os objetivos específicos da pesquisa podem ser divididos em:

- Realizar uma revisão dos temas pertinentes ao estudo através de pesquisas em temas relacionados
- Identificar o melhor processo de revestimento de alumínio por aspersão térmica, visando a obtenção das características que afetam a qualidade do revestimento final.
- Refundir corpos de prova revestidos através de chama oxiacetilênica.
- Identificar o tipo de estrutura formada após a refusão, caracterizando os intermetálicos formados.
- Comparar as amostras refundidas com amostras tratadas termicamente em forno.
- Ensaiar as amostras refundidas com o intuito de verificar a resistência à corrosão das ligas formadas.

Para atingir os objetivos descritos acima, foram desenvolvidas as seguintes atividades:

- Estudo da bibliografia existente do assunto
- Análise dos processos de aspersão térmica e identificação das melhores características.
- Preparação de amostras para análises da microestrutura formada, tanto por microscopia ótica como eletrônica de varredura, além de perfil

de microdureza Vickers, para análise das amostras refundidas e tratadas termicamente.

- Ensaio de corrosão através da técnica de salt spray para verificar a resistência das amostras refundidas, neste meio.

3. REVISÃO DA LITERATURA

A corrosividade do petróleo está relacionada com a presença de compostos de enxofre e ácidos naftênicos e data de longo tempo, sendo que relativamente pouco tem sido escrito sobre o assunto, principalmente pela grande dificuldade de correlacionar os dados de laboratório com os dados de campo. Isto ocorre porque é difícil encontrar refinarias de petróleo que tenham uma campanha suficientemente longa com um único tipo de petróleo e temperaturas relativamente constantes, para permitir a obtenção de dados de corrosão e correlacioná-los com temperaturas e concentrações de ácidos fixas. Segundo Dos Santos (1992) a acidez dos petróleos varia em certos campos com o passar dos anos.

3.1 Ácido Naftênico

Ácido naftênico é o nome genérico dado a todos os ácidos orgânicos existentes no petróleo cru. Segundo Gabetta (2003), a corrosão por ácido naftênico foi observada pela primeira vez na década de 20 na destilação de petróleo proveniente da Romênia, Rússia, Venezuela e Estados Unidos (Califórnia), e desde então vem se tornando um problema cada vez maior na indústria do petróleo. Os ácidos naftênicos são complexos ácidos orgânicos que contêm combinação de anéis cíclicos saturados e não saturados, vários comprimentos de ligações alifáticas e um ou mais grupos carboxílicos. A maioria destes ácidos possui a fórmula química:



onde R é o anel ciclopentano e normalmente maior que 12.

Eles variam em tamanho desde um simples ácido cíclico, com um ácido benzóico, até longas cadeias e compostos cíclicos com alto peso molecular e alto ponto de ebulição. A Figura 3 mostra a estrutura genérica de um ácido naftênico.

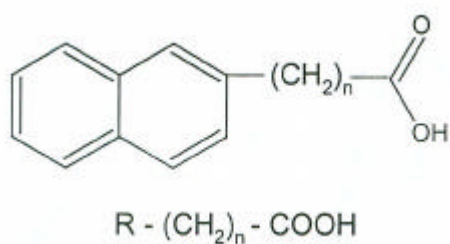


Figura 3: Estrutura genérica do ácido naftênico. (Gabetta, 2003)

Existem cerca de 1500 ácidos orgânicos diferentes em um único petróleo, sendo que alguns são altamente corrosivos e outros são inertes, com peso molecular variando entre 200 e 700, segundo Piehl (1988). A Figura 4 mostra a estrutura de alguns dos diversos tipos de ácidos naftênicos existentes.

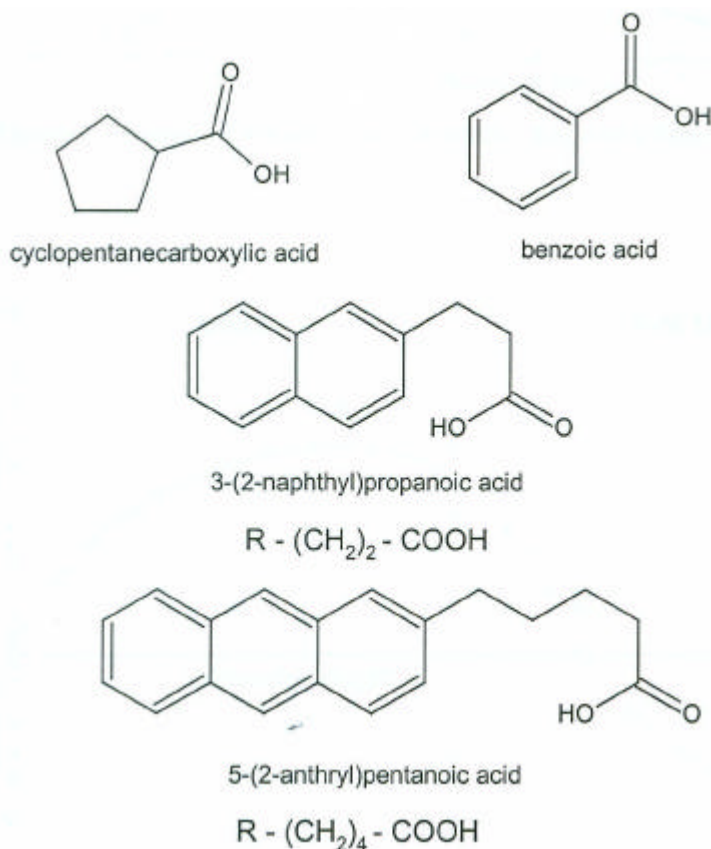


Figura 4: Tipos de ácidos naftênicos. (Gabetta, 2003)

Petróleo com alto índice de ácidos naftênicos são normalmente encontrados na Estados Unidos (Califórnia), Venezuela, Mar do Norte, África, Índia, China e Rússia e Brasil.

Os fatores que influenciam a corrosão pelos ácidos naftênicos estão relacionados com o índice de acidez, velocidade e turbulência, teor de enxofre (+ evolução de H_2S), temperatura e estado físico dos petróleos.

3.1.1 Índice de acidez

Jayaraman et al. (1986), afirma que o índice de acidez é importante como fator de corrosão. Índice de acidez ou número de neutralização é expresso numericamente como miligramas de hidróxido de potássio necessários para neutralizar a acidez de um grama de petróleo ou derivados. Quando a acidez do petróleo for igual ou maior que 0,5mg KOH/g, a corrosão naftênica ocorre devido à vaporização dos ácidos naftênicos e posterior condensação sobre as superfícies metálicas. Jayaraman afirma ainda, que para determinados tipos de petróleo, o limite de corrosão seria de 0,3 KOH/g. No Brasil, a Refinaria Presidente Bernardes (REPLAN) registrou perda de massa por corrosão naftênica em petróleos com índice de corrosividade por volta de 0,3 KOH/g.

O índice de acidez do petróleo é medido por duas normas: Norma ASTM D 974 (método colorimétrico) e Norma ASTM D 664 (método potenciométrico). Na norma D 974, determina-se o ponto o final de titulação com KOH pela mudança de cor do indicador. Na D 664 o ponto final é determinado pela inflexão da curva de titulação. Estes dois métodos permitem determinar a acidez fraca e acidez forte. A acidez fraca está relacionada com a presença de ácidos naftênicos. Os resultados obtidos nos ensaios são de difícil interpretação e para se obter resultados precisos são necessárias interpretações que não estão suficientemente claras nos procedimentos de testes.

A Petrobrás utiliza para a medição do índice de acidez em suas refinarias a norma Petrobrás N-1611, baseada na norma ASTM D664.

O método de medição de corrosividade naftênica é considerado por muitos pesquisadores como sendo de baixa acuracidade e representatividade. Babian, et al. (1993), Slavcheva, et al. (1999), comentam em seus trabalhos a dificuldade de

correlacionar os resultados de medição de corrosividade obtidos em laboratório com os dados práticos obtidos em refinarias.

A refinaria de Athabasca, no Canadá tem processado petróleo pesado (TAN = 3-4), há mais de 50 anos, sem apresentar corrosão naftênica excessiva. Em função deste histórico e com base em informações da literatura, Messer et al. (2004), propôs uma nova teoria para medição da corrosividade naftênica. Este novo conceito considera a introdução do ácido naftênico α , (corrosivo) e o ácido tipo β (baixa corrosividade). Neste caso, a alta corrosividade estaria relacionada com o baixo peso molecular destes tipos de ácidos, enquanto que a menor corrosividade relaciona-se com o alto peso molecular.

Esta nova teoria ainda depende do desenvolvimento de um método de testes para validação, mas demonstra o interesse em se obter dados cada vez mais precisos, com o intuito de se diminuir cada vez mais os gastos com manutenção em refinarias.

3.1.2 Velocidade

Velocidade e turbulência são parâmetros reconhecidos como aceleradores do processo de corrosão naftênica.

Em torres de destilação e trocadores de calor que operam somente com fase líquida, este efeito não é muito pronunciado. A velocidade tem um efeito marcante na corrosão de tubos de fornos e linhas de transferência devido à turbulência provocada pelo fluxo bifásico (líquido/vapor). Sendo o efeito ainda maior onde ocorre turbulência provocada por barreiras físicas, como curvas, locais com excesso de penetração de soldas, desalinhamentos e bombas. Na Tabela 1 está registrada a influência da velocidade e da turbulência nas taxas de corrosão de alguns materiais de maior utilização na indústria do petróleo, publicado por Blanco et al (1983).

No Brasil, Costa et al (1990) verificou que nas saídas dos fornos atmosféricos (U-200), região da primeira curva de 90°, a taxa de corrosão para o aço inoxidável AISI 316 foi de 0,3 a 0,5 mm/ano em um período em que o índice de acidez do petróleo

foi de 0,9 mg KOH/g e temperatura do produto de 360 °C. Nos trechos retos a taxa de corrosão foi desprezível.

Tabela 1. Influência da velocidade e da turbulência, linha de transferência em trechos retos e curvos.

Material	Índice de acidez Mg KOH/g	Velocidade linear m/s	Taxa de corrosão mm/ano
Aço carbono	1,5	73	12 (máx. nas curvas)
Aço carbono	1,5	26	0,6 (trecho reto)
5Cr - 0,5 Mo	1,5	73	2 (máx. nas curvas)
5Cr – 0,5 Mo	1,5	26	0,6 (trecho reto)
5Cr – 0,5 Mo	0,6	45	0,6 (máx. nas curvas)
9Cr – 1 Mo	1,5	73	0,7 (máx. nas curvas)
AISI 316	1,5	26	Não detectado

3.1.3 Teor de enxofre

Petróleos com mais de 2% de enxofre têm condições de formar uma película aderente de sulfeto de ferro. Esta película reduz a corrosão por ácidos naftênicos. Por outro lado, petróleos com índice de acidez alto e baixo teor de enxofre (< 2%) são mais corrosivos em alta temperatura que petróleos com o mesmo índice de acidez e alto teor de enxofre.

O sulfeto de ferro que é o produto da reação do ataque do H_2S ao ferro, é insolúvel no óleo. Os ácidos naftênicos, entretanto convertem o ferro em naftenato de ferro solúvel em óleo.

Em condições reais quase sempre a corrosão naftênica ocorre simultaneamente com a corrosão por compostos de enxôfre (faixa de temperatura de 200 °C a 260 °C). Em um sistema contendo H_2S e ácidos naftênicos, pode haver uma competição entre a formação de um filme de sulfeto de ferro e sua dissolução, aumentando a concentração de ácidos naftênicos, permitindo com isso ocorrer

danos à integridade do filme de sulfeto de ferro e em altas concentrações de ácidos a sua completa dissolução.

3.1.4 Temperatura

Com relação à influência da temperatura, Dos Santos (1992) publica que a corrosão por ácidos naftênicos ocorre nos aços carbono, aços baixa liga, aços inoxidáveis AISI 410 e austeníticos AISI 316 na faixa de temperatura de 200 °C a 400 °C. Abaixo de 220/230 °C a taxa de corrosão não é significativa acima de 400 °C não se tem detectado corrosão por ácidos naftênicos. Acima de 260 °C, os ácidos naftênicos tornam-se parcialmente vaporizados, dependendo da temperatura, pressão e tipo de petróleo. Normalmente a corrosão por ácidos naftênicos é mais severa nas áreas onde o índice de acidez aumenta. Isto devido à condensação de ácidos naftênicos na faixa de 280 a 360 °C nas bandejas das torres atmosféricas e a vácuo. A corrosão naftênica ocorre somente na presença de fase líquida. A corrosão do metal na presença da fase vapor é insignificante se não ocorrer condensação.

3.1.5 Aparência

A corrosão por ácidos naftênicos segundo Piehl (1988), apresenta geralmente aparência muito característica, a qual com o aumento de velocidade do fluxo, varia de alvéolos semelhantes a crateras com bordas aguçadas a ranhuras com bordas aguçadas. Como os produtos de corrosão são solúveis nos petróleos e derivados, o metal atacado não apresenta produto de corrosão. Para quem não conhece o fenômeno, pode pensar que é erosão, quando na realidade ocorreu corrosão em meio à alta velocidade. Petróleos e derivados sem acidez naftênica e na mesma velocidade, não causam tal tipo de desgaste. Piehl, também verificou que o alumínio

é altamente resistente sob todas as condições, principalmente, porque não reage com os ácidos naftênicos.

3.1.6 Materiais utilizados nas linhas de processo

A seleção apropriada dos materiais resistentes à corrosão naftênica é de extrema importância para um desempenho otimizado da instalação e um custo mais baixo de manutenção.

Os materiais normalmente utilizados nas unidades de destilação atmosférica e a vácuo são o aço carbono, 5Cr ½ Mo, 9Cr 1Mo, e AISI 410.

Os aços carbono não são atacados pelos ácidos naftênicos em temperaturas abaixo de 230 °C. A utilização em temperaturas mais altas é realizada, desde que o fluxo apresente baixa velocidade. Neste caso, deve-se levar em consideração os demais fatores que influenciam a corrosão naftênica.

Aços cromo-molibdênio (5Cr ½ Mo, 9Cr 1Mo), são mais resistentes à corrosão naftênica, quando comparado aos aços carbono. São utilizados principalmente quando a velocidade do fluxo é elevada.

Os aços inoxidáveis austeníticos e martensíticos (AISI 405 e AISI 410) têm resistência à corrosão variável. Em certas circunstâncias apresentam baixa taxa de corrosão, enquanto que em outras circunstâncias podem apresentar taxa de corrosão mais elevada que a de aços carbono.

Os aços inoxidáveis austeníticos contendo molibdênio (AISI 316 e AISI 317) são os que apresentam maior resistência à corrosão naftênica.

Alumínio apresenta excelente resistência à corrosão por ácidos naftênicos. Entretanto, sua baixa resistência mecânica e ao desgaste, limita o seu uso a condições muito particulares, segundo Gutzeit (1977).

Aços ao carbono e inoxidáveis recobertos com Al por diferentes processos, principalmente aqueles obtidos por difusão, segundo (ref151ASM), têm encontrado crescente aplicação para resistência à corrosão naftênica. Correa (1990), realizou experiências comparativas da resistência à corrosão de vários aços em meios de

diferentes IAT, na unidade de destilação da REPAR (Refinaria Presidente Getúlio Vargas – Araucária – PR). Amostras de aço carbono e aço Cr/Mo foram aluminizadas por aspersão térmica, com uma espessura total de 300 µm, e tratadas termicamente a 850 °C durante 4 horas para promover a difusão do alumínio para o substrato e a formação da camada de liga Fe/Al. Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 2:

Tabela 2: Taxa de corrosão por acidez naftênica de vários aços.

MATERIAL	Elementos de Liga Principais (%)	IAT	% S	Taxa de Corrosão (mm/ano)
AISI 1020	0,2 C	< 0,5	1,5	2,10
A-387 – T5	5 Cr – 0,5 Mo	“	“	1,40
AISI 410	13 Cr	“	“	0,70
AISI 430	17 Cr	“	“	0,48
AISI 304	18 Cr – 8 Ni	“	“	0,10
AISI 316	18 Cr – 8 Ni – 2,5 Mo	“	“	< 0,05
Aço C aluminizado	0,2 C + Al	“	“	< 0,07
A-387 – T5	5 Cr – 0,5 Mo	> 0,5	0,8	1,07
A-387 – T9	9 Cr – 1 Mo	“	“	0,42
AISI 316	18 Cr – 8 Ni – 2,5 Mo	“	“	< 0,09
AISI 317	18 Cr – 8 Ni – 3 Mo	“	“	< 0,06
A-387 T5 aluminiz.	5 Cr – 0,5 Mo + Al	“	“	< 0,05

Várias publicações atestam a eficiência da proteção do alumínio contra a corrosão naftênica. Xingiang (2003), realizou experimentos em laboratório com o intuito de comparar a resistência à corrosão naftênica de aço carbono com o aço carbono aluminizado pelo processo de aluminização em caixa. Os experimentos foram realizados em um equipamento que simula as condições de fluxo e velocidade no processamento do petróleo pesado. Foram realizados ensaios com velocidade aproximadamente zero e 49 m/s. A temperatura variou entre 220 e 320 °C. Os

gráficos abaixo mostram os resultados obtidos para o aço carbono e o aço aluminizado. A Figura 5 mostra os resultados obtidos para a amostra de aço carbono.

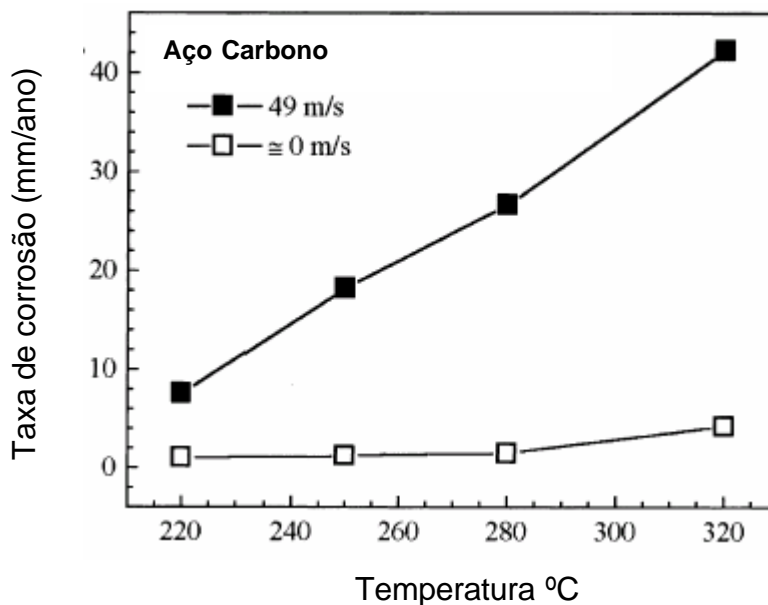


Figura 5: Taxa de corrosão do aço carbono (TAN = 6 KOH/g), (Xingiang, 2003)

Para o aço carbono a taxa de corrosão variou entre 1 e 3 mm/ano para velocidade do fluxo próxima de zero. Para 49 m/s de fluxo, houve um acréscimo de mais de 10 vezes na taxa de corrosão, variando 9 mm/ano até 44mm/ano com o aumento da temperatura.

O aço aluminizado obteve resultados 10 vezes melhores para o fluxo próximo a zero. Com o aumento da velocidade do fluxo para 49m/s, a taxa de corrosão foi 120 vezes menor que o aço carbono. Estes resultados mostram que o aumento da velocidade tem menor influência no aço aluminizado do que no aço carbono. Na Figura 6 verifica-se os resultados obtidos para a amostra aluminizada.

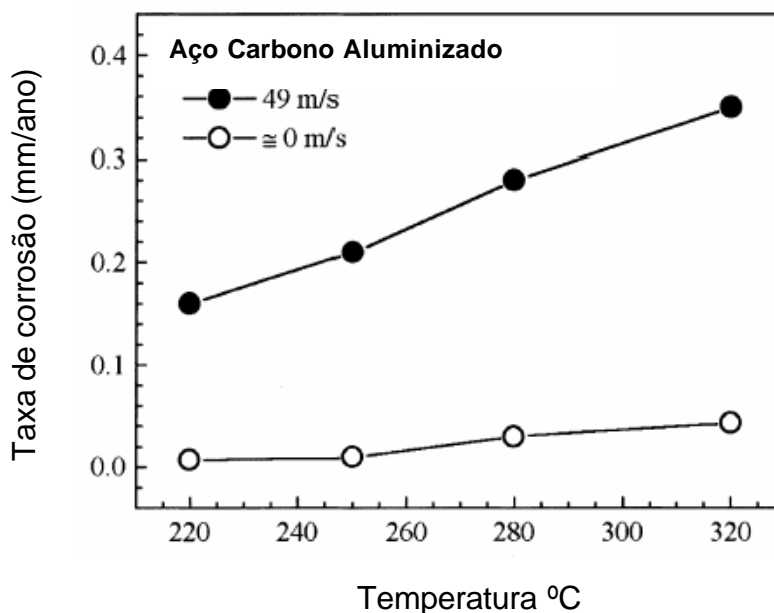


Figura 6: Taxa de corrosão do aço carbono (TAN = 6 KOH/g), (Xingiang, 2003)

Apesar da difícil correlação de resultados obtidos em laboratório com os dados obtidos na prática em refinarias, estes resultados demonstram claramente a superioridade do aço aluminizado na resistência à corrosão naftênica.

Ainda segundo Xingiang, a maior resistência estaria relacionada com a barreira formada pelo alumínio, impedindo assim que a matriz fosse corroída, além da maior dureza do revestimento que contribuiria para aumentar a resistência à corrosão nos casos de elevada velocidade no fluxo.

3.1.7 Distribuição da corrosão naftênica nas unidades de processo

A corrosão naftênica pode ser identificada em todas as unidades no processo de destilação do petróleo, desde que trabalhem em uma temperatura na faixa de 230 a 400 °C. Entretanto, os maiores problemas são encontrados nas unidades de destilação atmosférica e a vácuo. A Figura 7 mostra um diagrama esquemático do processamento de petróleo, onde estão marcadas as regiões críticas, com relação à corrosão naftênica.

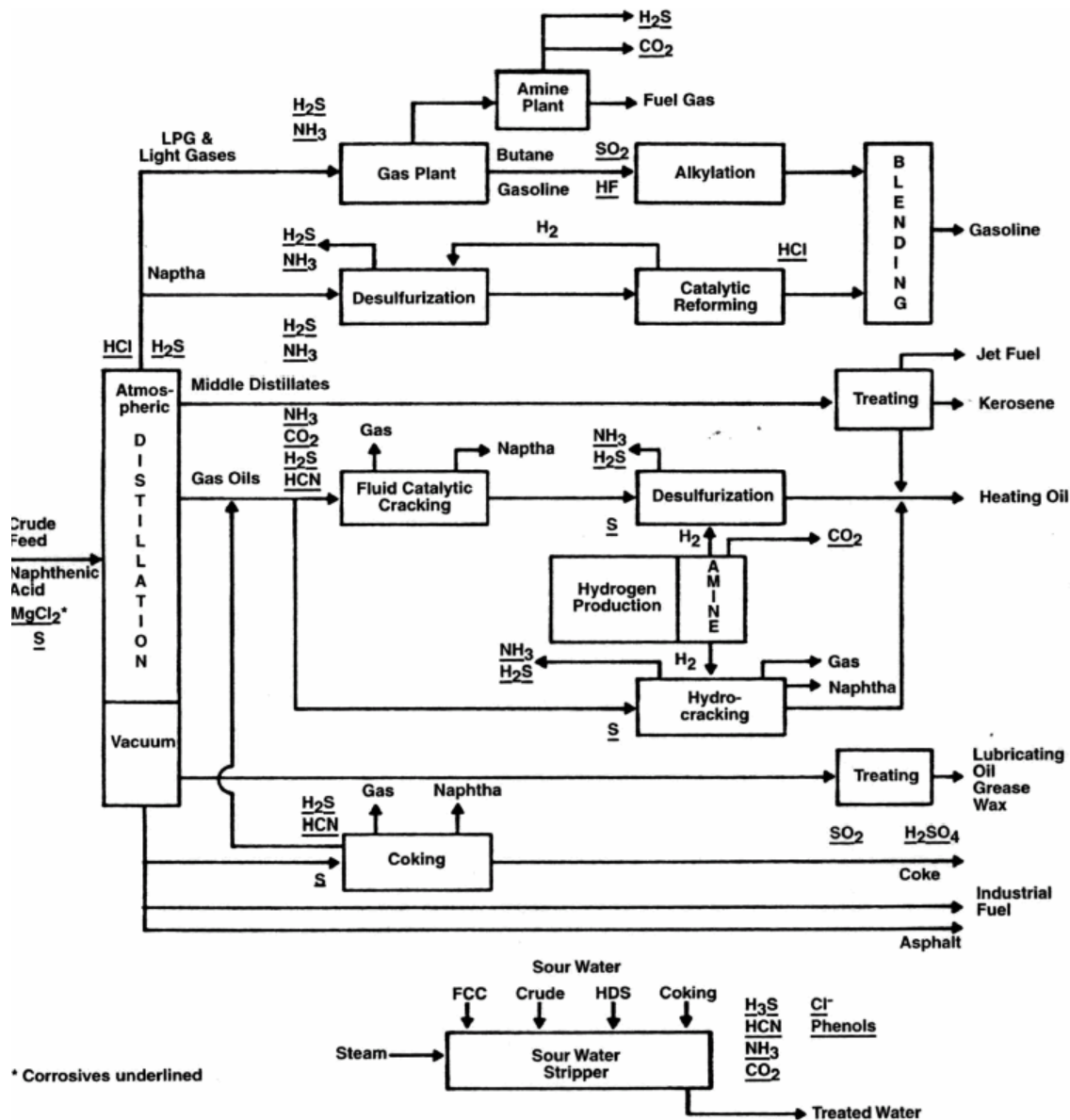


Figura 7: Diagrama esquemático de refino de petróleo

As linhas de transferência são as mais atacadas pela corrosão naftênica devido à alta velocidade e turbulência. Neste caso os pontos mais críticos são as reduções, curvas, desalinhamento de soldas, poços de termopares, etc. Costa, et al. (1990), afirma que a substituição das linhas por aço inoxidável AISI 316 ou 317 não é a melhor solução para o problema. Nestes casos, a solução mais econômica seria fazer um monitoramento operacional, medição de espessura a frio e a quente e principalmente instalando cupons para testes dos materiais resistentes à corrosão naftênica. A alteração da geometria das linhas de transferências, com a eliminação

de algumas curvas ou alterações na geometria das mesmas têm se mostrado eficiente na diminuição das taxas de corrosão. Na REPLAN, foram feitas alterações no raio de curvatura das linhas na saída dos fornos atmosféricos. As taxas de corrosão passaram de 0,5mm/ano para 0,1mm/ano.

Na REPAR foram colocados cupons de aço aluminizado por aspersão térmica e posterior tratamento de difusão, nas linhas de transferência dos fornos para a torre de destilação a vácuo, onde a temperatura de operação é de 400 °C e a velocidade de fluxo, bifásico, é de 92 m/s. as taxas de corrosão foram de 0,05mm/ano para o substrato de aço Cr/Mo.

Nos fornos os maiores problemas relacionados à corrosão naftênica são encontrados nas curvas ou cabeçotes dos últimos tubos de saída. Fornos que processam carga com acidez naftênica elevada utilizam aço 5Cr ½ Mo e 7Cr ½ Mo. Nestes pontos a corrosão não é elevada devido à formação de uma fina camada de coque na parede dos tubos, segundo Piehl (1988). Nos cabeçotes pode-se realizar o revestimento com solda e a extremidade dos tubos protegida com camisa de aço inoxidável AISI 316.

As torres de destilação atmosférica e a vácuo geralmente têm o casco revestido com lining ou clad de AISI 405 ou 410S. Nas regiões mais críticas, utiliza-se o revestimento de AISI 316 e 317 com 3,5% de Mo.

3.2 Difusão

Difusão é o fenômeno de transporte de material através de movimentação dos átomos. Para que a difusão ocorra, devem ser satisfeitas duas condições principais. Primeiramente é necessário que existam vacâncias na rede cristalina. Segundo, o átomo deve possuir energia suficiente para quebrar as ligações atômicas que o prende aos átomos vizinhos e movimentar-se nesta rede. A energia de movimentação é do tipo vibracional e a uma determinada temperatura, uma fração do número de átomos é capaz de realizar movimento por difusão. O aumento da temperatura faz com que esta fração aumente.

A difusão pode ocorrer em materiais sólidos, líquidos e gasosos. Nos sólidos, é o único mecanismo para transporte atômico, ao passo que tanto a convecção como a mistura mecânica são alternativas eficientes em gases e líquidos.

A difusão pode ocorrer tanto por lacunas como intersticialmente. A extensão segundo a qual a difusão por lacunas pode ocorrer é função do número de defeitos presentes. Existem altas concentrações de defeitos à alta temperatura. A expressão 2 abaixo mostra a relação entre o número de lacunas existente no material e a temperatura.

$$N_u = N \exp\left(-\frac{Q_u}{kT}\right) \quad [2],$$

onde:

N_u = número de lacunas em equilíbrio

N = número total de sítios atômicos

Q_u = energia necessária para a formação de uma lacuna

T = temperatura absolut, em Kelvin

k = constante de Boltzmann, ou dos gases,

Desta forma, o número de lacunas aumenta exponencialmente em função da temperatura.

A difusão intersticial ocorre quando átomos que ocupam uma posição intersticial migram para uma outra posição vazia da rede cristalina. Este mecanismo só é encontrado em átomos pequenos o suficiente para se encaixarem no interior das posições intersticiais.

A Figura 8 mostra a representação esquemática dos tipos de difusão.

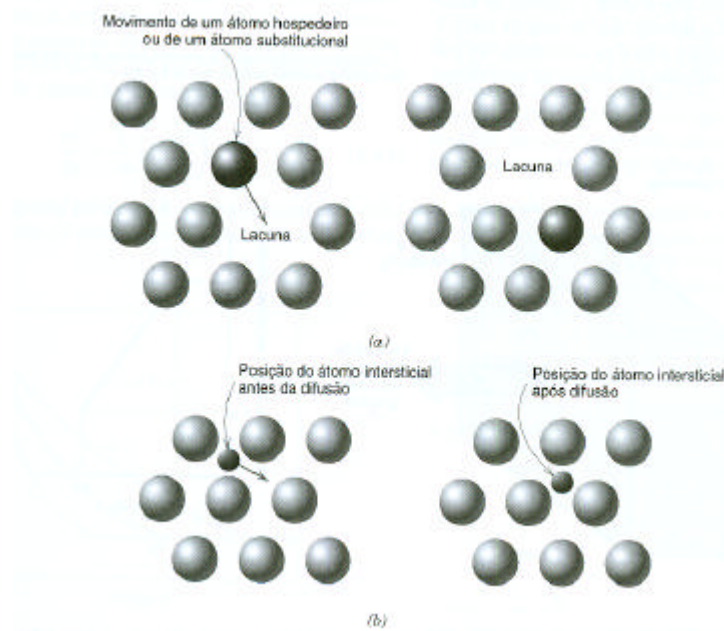


Figura 8: Representação esquemática de (a) difusão por lacuna e (b) difusão intersticial (Guy, 1980)

Como a difusão é um processo dependente do tempo, freqüentemente torna-se necessário saber a taxa de transferência de massa. Esta taxa é freqüentemente expressa com fluxo de difusão (J). Se o fluxo difusivo não variar ao longo do tempo, existe uma condição de estado estacionário.

A primeira lei de Fick é a lei que rege este regime e é descrita pela expressão 3 abaixo:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad [3],$$

onde:

J = fluxo de difusão

D = coeficiente de difusão

dC/dx = gradiente de concentração

Entretanto, a maioria das situações práticas envolvendo difusão ocorre em regime de estado não estacionário. Isto é, o fluxo de difusão e o gradiente de concentração em um ponto específico no interior do sólido variam ao longo do tempo, havendo como resultado um acúmulo ou esgotamento líquido do componente que se encontra em difusão.

O caso de regime não estacionário é regido pela segunda lei de Fick, conforme a expressão 4 abaixo:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad [4],$$

onde:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{fluxo de difusão no tempo}$$

D = coeficiente de difusão

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \text{gradiente de concentração}$$

Além do tempo, a temperatura apresenta uma influência profunda sobre os coeficientes e taxas de difusão. A influência da temperatura sobre os coeficientes de difusão se dá de acordo com a expressão 5 abaixo.

$$D = D_0 \left(-\frac{Q_d}{RT} \right) \quad [5],$$

onde:

D = coeficiente de difusão

D_0 = constante pré-exponencial independente da temperatura (m^2/s^2)

Q_d = energia de ativação para a difusão (J/mol , cal/mol ou eV/átomo)

R = constante de Boltzmann, ou dos gases ($8,31 \text{ J/mol-K}$, $1,987 \text{ cal/mol-K}$ ou $8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/átomo}$)

T = temperatura absoluta (K)

A energia de ativação pode ser considerada como a energia necessária para produzir o movimento difusivo de um mol de átomos. Energia de ativação elevada resulta em coeficientes de difusão relativamente pequenos.

Kobayashi e Yakoy (2002), indicam os valores da energia de ativação para crescimento dos intermetálicos do tipo FeAl e Fe₃Al obtidos através de processo por aluminização a fogo e posterior tratamento térmico. Para o intermetálico FeAl, a energia de ativação é da ordem de 180 kJ mol^{-1} e para o Fe₃Al, o valor obtido através da segunda lei de Fick foi 260 kJ mol^{-1} . Para maiores temperaturas de tratamento, há a formação de intermetálicos do tipo Fe₃Al.

Bakker (1990), explica que a energia de ativação para o crescimento da fase FeAl é maior que a energia necessária para a difusão dos átomos de ferro no intermetálico Fe_2Al_5 , (141 kJ mol^{-1}), e menor que a energia necessária para a difusão dos átomos de alumínio no intermetálico FeAl (340 kJ mol^{-1}). Apesar de a energia de ativação do FeAl ser variável em função da porcentagem de óxido e porcentagem de carbono existentes no revestimento e substrato, o crescimento destas fases é controlado pela difusão de átomos de ferro nas fase Fe_2Al_5 . Da mesma maneira, o crescimento da fase Fe_3Al é controlado pela difusão de átomos de ferro na fase FeAl.

3.3 Diagramas de equilíbrio Fe/Al e Al/Ni

A última versão disponível do diagrama de equilíbrio Al-Fe é a de U.R. Kattner e B.P. Burton (1992), mostrada na Figura 9 e a estrutura cristalina das diversas fases presentes, estão indicadas na tabela 3.

Al-Fe

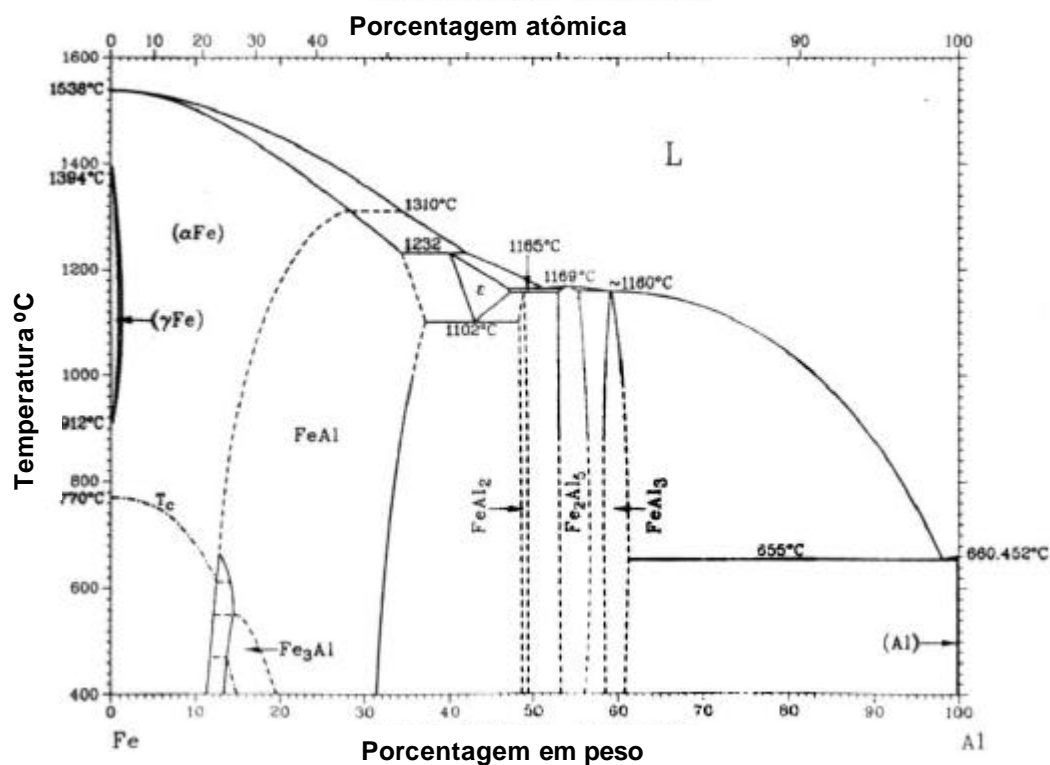


Figura 9: Diagrama de fases Fe/Al, (ASM Handbook -1999)

Tabela 3: Fases presentes – diagrama Fe/Al

Fase	% Al (peso)	Símbolo Pearson	Grupo Espacial
α Fe	0 - ~28	d2	– Im3m
γ Fe	0 – 0,6	cF4	– Fm3m
FeAl	12,8 - ~37	cP8	– Pm3m
Fe ₃ Al	~13 - ~20	cF16	– Fm3m
ε	~40 - ~47	cl16 (?)	•••
FeAl ₂ (ξ)	48 - ~49,4	aP18	P1
Fe ₂ Al ₅ (η)	53 – 57	oC (?)	Cmcm
FeAl ₃ (θ)	58,5 – 61,3	mC102	C2/m

Al	100	cF4	– Fm3m
Fases Meta-estáveis			
Fe ₂ Al ₉	68,5	mP22	P2 ₁ /c
FeAl ₆	74,3	oC28	Cmc2 ₁

Portanto, pelo diagrama de equilíbrio, vê-se que num par de difusão Fe-Al – como, por exemplo, numa camada depositada por aspersão de Al puro sobre aço carbono – teríamos a 650 °C, atingido o equilíbrio termodinâmico, em seqüência a partir do Fe (substrato), as fases: α Fe, FeAl, FeAl₂ (ξ), Fe₂Al₅ (η), FeAl₃ (θ) e Al. Se o par fosse mantido a 850 °C, teríamos a mesma seqüência mas o Al puro da superfície estaria fundido e, se o aquecimento fosse feito ao ar, totalmente transformado em óxido de Al.

Por outro lado, caso o par fosse de Al em contacto com uma liga Fe-Ni-Cr, como por exemplo, um aço inoxidável austenítico, também se formariam intermetálicos Ni-Al, em consequência da difusão do Ni, de acordo com o diagrama de equilíbrio Al-Ni 9 *ASM Handbook* -1999) reproduzido na Figura 10.

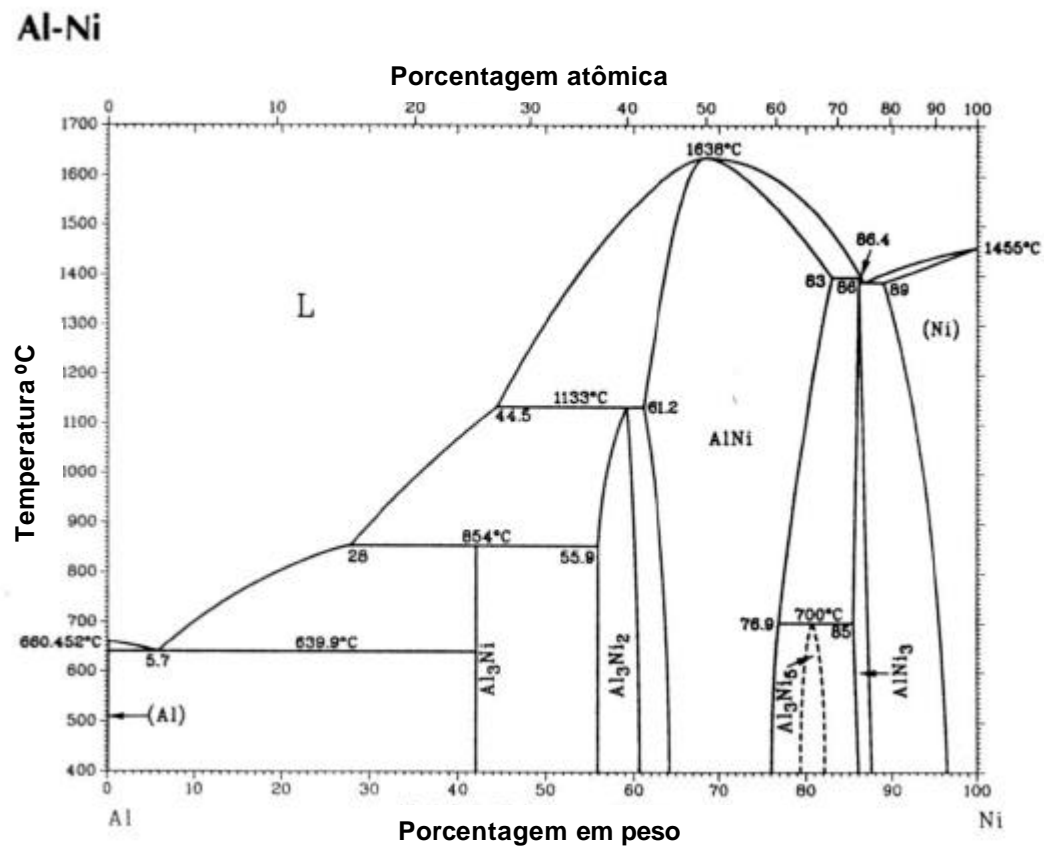


Figura 10: Diagrama de equilíbrio Al/Ni, (ASM Handbook -1999)

A estrutura das camadas de Al num substrato de aço depende, além da termodinâmica, da cinética da difusão dos elementos Fe, Al, Cr e Ni, principalmente, que varia conforme o processo de obtenção da camada devido a diferentes condições de temperatura, tempo e estado físico dos materiais em contacto.

3.4 Intermetálicos Fe/Al

Compostos intermetálicos são a única classe de materiais que consistem de uma liga de fases ordenadas formada por dois ou mais elementos metálicos, onde diferentes átomos ocupam pontos específicos na rede cristalina. Intermetálicos diferem das ligas convencionais por possuírem longa e ordenada estrutura cristalina à temperatura ambiente e temperaturas intermediárias (Intermetallic Alloy

Development: A Program Evaluation – 1997). Na formação dos intermetálicos, apesar das leis químicas de valência normalmente não serem seguidas, estes recebem nomes relativamente comuns, como TiAl, Ti_3Al , NiAl, Ni_3Al , CuZn, Cu_3Au , and Nb_5Si_3 . Em geral, intermetálicos possuem ligações metálicas e covalentes, dependendo dos tipos de constituintes. Devido a esta posição intermediária, as propriedades dos intermetálicos são altamente influenciadas por pequenas mudanças no sistema. Isto quer dizer que variações na microestrutura podem significar alterações na tenacidade e ductibilidade intermetálico formado.

Nos últimos 10 anos um grande trabalho vêm sendo realizado com o intuito de desenvolver e caracterizar os diversos tipos de intermetálicos, além de desenvolver processos de formação dos mesmos.

Neste sentido, Paredes et al. (2003), já verificaram a formação de intermetálicos em aços ao carbono e inoxidáveis através de deposição de alumínio por aspersão térmica e posterior tratamento de refusão. Silvério et al. (2003), obteve excelentes resultados na formação de intermetálicos Fe/Al a partir da deposição de misturas de Fe/Al em pó através de processo a plasma PTA.

Intermetálicos ferro alumínio vêm sendo utilizados em diferentes aplicações, como por exemplo, sistema de exaustão de gases em automóveis, turbinas, trocadores de calor, além de diversos componentes das indústrias químicas e petroquímicas. Nas duas últimas, estas ligas têm despertado interesse em função da excelente resistência à corrosão oxidação e por compostos de enxofre (Structural Intermetallics, National Academy of Sciences, 1997).

Conforme o diagrama Fe/Al, formam-se 5 tipos de fases intermetálicas estáveis. A real aplicação das fases $FeAl_2$, Fe_2Al_5 e $FeAl_3$ é problemática em função da fragilidade. Em função desta fragilidade, os intermetálicos ricos em ferro ($FeAl$ e Fe_3Al), são mais utilizados devido à boa resistência à corrosão e propriedades mecânicas. Assim, o crescimento preferencial destas fases aumenta a tenacidade do material e sua resistência à corrosão.

Em função destas características, estudos de desenvolvimento de intermetálicos têm sido focados nas fases ricas em ferro. Liu, (1993); Sikka et al., 1993a, desenvolveram uma família de ligas Fe_3Al , incluindo formulação otimizada para resistência à corrosão por compostos de enxofre (2% de cromo), entre outros.

São várias as publicações que atestam a resistência à corrosão por enxofre e acidez naftênica, conferidas por intermetálicos Fe/Al.

Xingiang (2003), em seu trabalho, realizou ensaios para verificar a eficiência dos intermetálicos Fe/Al na resistência à corrosão naftênica. Os resultados obtidos indicam uma resistência entre 10 e 120 vezes superior ao aço carbono, onde a variação da taxa de corrosão é função das diferentes temperaturas e velocidades de fluxo ensaiadas.

Correa (1990), realizou ensaios comparativos, onde corpos de prova de diferentes ligas foram ensaiados. As amostras foram colocadas nas linhas de transferência e as taxas de corrosão medidas. Os resultados indicam que as amostra aluminizadas obtiveram as mais baixas taxas de corrosão. (Tabela 2, p 27).

3.5 Processos de deposição de alumínio e formação de intermetálicos FeAl

Existem vários processos de deposição de alumínio sobre substratos, tais como: aspersão térmica (thermal spraying) imersão a fogo (hot dipping), aluminização em caixa (pack diffusion), processo com “slurry”, caldeamento (cladding), deposição a partir de vapor (vacuum ou chemical vapor deposition) e eletrodeposição (electroplating) (ASM Handbook, 1994). Além destes processos, possíveis de se obter intermetálicos Fe/Al, podem ser também realizados tratamentos térmicos posteriores, visando obter intermetálicos com melhores propriedades mecânicas e resistência à corrosão. A seguir encontra-se a descrição de alguns dos processos.

3.5.1 Aspersão Térmica

A Aspersão Térmica consiste de um grupo de processos por meio dos quais se deposita, sobre uma superfície previamente preparada, camadas de materiais metálicos ou não metálicos.

As principais características da AT, no que concerne ao aspecto típico das camadas depositadas, são esquematicamente apresentadas na Figura 11.

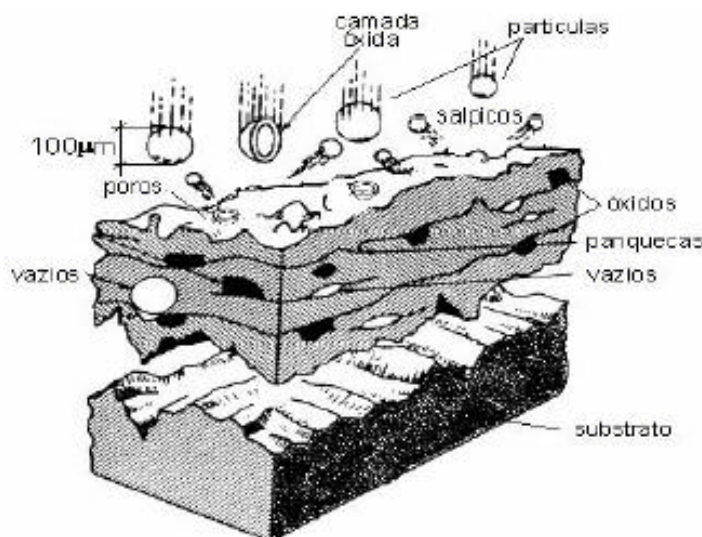


Figura 11. Características da formação da camada depositada por AT (Krepeski, 1993).

Segundo Sampson (1997), nos processos de AT, os materiais de deposição são fundidos ou aquecidos em uma fonte de calor gerada no bico de uma pistola apropriada por meio de combustão de gases, de arco elétrico ou por plasma. Imediatamente após a fusão, o material finamente atomizado é acelerado por gases sob pressão contra a superfície a ser revestida, atingindo-a no estado fundido ou semifundido. Dorfman (2002), descreve que, ao se chocarem contra a superfície, as partículas achatam-se e aderem ao material base e na sequência sobre as partículas já existentes, originando-se assim uma camada de estrutura típica e diferente de qualquer outra forma metalúrgica. Essas camadas são constituídas de pequenas partículas achatadas em direção paralela ao substrato, com estrutura típica lamelar contendo inclusões de óxidos, vazios e porosidade.

De acordo com esta definição qualquer material que não se descomponha quando fundido pode ser utilizado como revestimento. Na prática uma grande quantidade de materiais incluindo a maioria dos metais e suas ligas, materiais

cerâmicos, cermets, carbonatos, boretos e hidretos são depositados por aspersão térmica.

Geralmente nos processos de AT de uso industrial as distâncias de projeção das partículas variam de 100 até 300 mm e para obter uma aderência adequada ao substrato, este deve ter um grau de limpeza Sa3. Na AT a limpeza é obtida através do jateamento abrasivo, permitindo com isso obter no substrato limpeza e rugosidade, que permitem o ancoramento mecânico das partículas no momento do impacto.

3.5.1.1 Processo de aspersão térmica a chama oxiacetilênica - FS.

Processo que utiliza o calor gerado pela combustão de uma mistura de gases (oxigênio-acetileno ou oxigênio-propano) para fundir o material de deposição. Os materiais para revestimentos podem utilizar-se sob a forma de pó ou arame (sólido e tubular) e ser metais e ligas metálicas, materiais cerâmicos e alguns plásticos.

Na Figura 12 são mostrados os componentes básicos de um equipamento de AT, que essencialmente segue o equipamento desenvolvido por Schoop: os cortes dos bicos das pistolas destacam-se as variantes com consumível na forma de pó ou arame. A mistura dos gases no bico da pistola produz a combustão, que permite apenas fundir o material e não é utilizada para transferir as partículas contra o substrato. Para isso se utiliza normalmente jato de ar comprimido que atomiza o metal fundido e o projeta até o substrato.

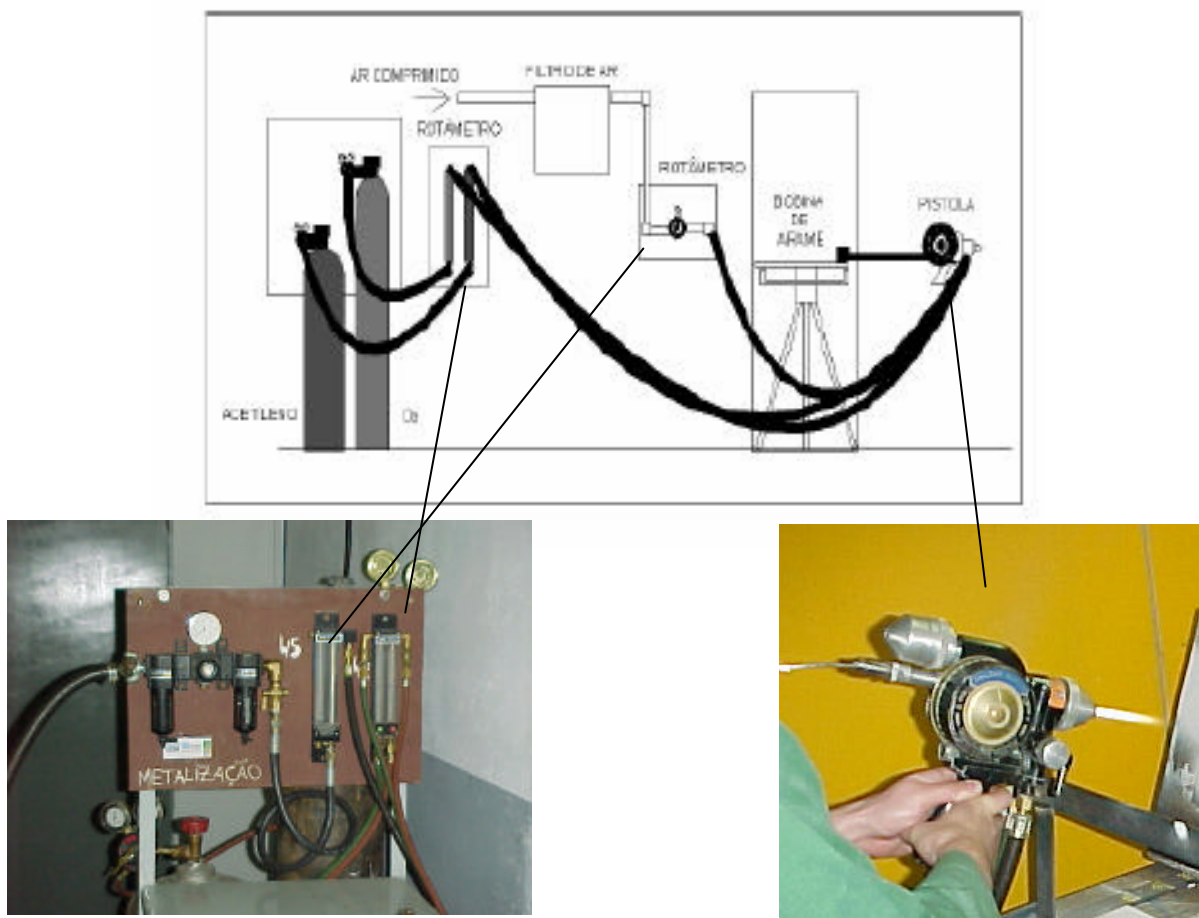


Figura 12. Esquema das instalações e da pistola do processo a chama oxiacetilênica (FS), (Paredes, et al, 2003)

Quando é utilizado material de aporte na forma de pó, este é alimentado para a pistola geralmente por gravidade, onde as partículas contêm mínima velocidade no momento do encontro com a chama que as funde, no instante, o jato de ar comprimido as projeta contra o substrato.

Normalmente, as velocidades de transferência são baixas, portanto, a aderência do material depositado é fraca. Logo, as aplicações mais recomendadas resumem-se à utilização dos materiais chamados auto-fluxantes (principalmente as ligas a base de Ni). Estas ligas, após serem depositadas, são aquecidas com auxílio de maçaricos ou fornos para fundir a camada depositada e atingir a densificação e aderência desejada.

Quando é utilizado arame, este é alimentado de forma contínua (concêntrica) até o bico de combustão por uma turbina movida geralmente a ar comprimido. As

velocidades de transferência das partículas fundidas são maiores, permitindo ao ar comprimido transferi-las com maior velocidade (maior energia cinética) até o substrato. Esta energia é aumentada pelo ar comprimido de duas maneiras:- distribuem os gases combustíveis ao redor do arame para uma fusão uniforme e, - asseguram o tempo suficiente de permanência do arame na chama para uma fusão eficiente, mesmo utilizando-se velocidades do ar comprimido elevadas.

As principais variáveis que devem de ser reguladas no processo FS são: pressão e fluxo de ar comprimido, utilizado para transferir as partículas da fonte de calor até o substrato e para fornecer à turbina a pressão suficiente para alimentar com arame o bico da pistola e, o fluxo de acetileno e oxigênio para formar e manter a chama (neutra) que permite a fusão do material.

Neste processo as partículas oxidam, pelo oxigênio contido no ar, prejudicando isso a aderência. Pode-se, também, utilizar para o transporte das partículas gás inerte em lugar de ar comprimido para minimizar a oxidação.

3.5.1.2 Processo de aspersão térmica por arco elétrico - ASP

Processo que utiliza um arco elétrico como fonte de calor para fundir o arame de deposição. O arco elétrico é obtido por diferencial de potencial no bico de uma pistola onde chegam 2 arames do material de deposição. Forte jato de ar comprimido é dirigido ao arco elétrico, na região onde se funde o material, atomizando-o e projetando-o contra o substrato.

Na Figura 13 são mostrados os componentes normais de um equipamento a arco elétrico e um esquema da pistola de ASP onde o ar comprimido atua em forma concêntrica: (a) ar comprimido primário e (b) ar comprimido secundário.

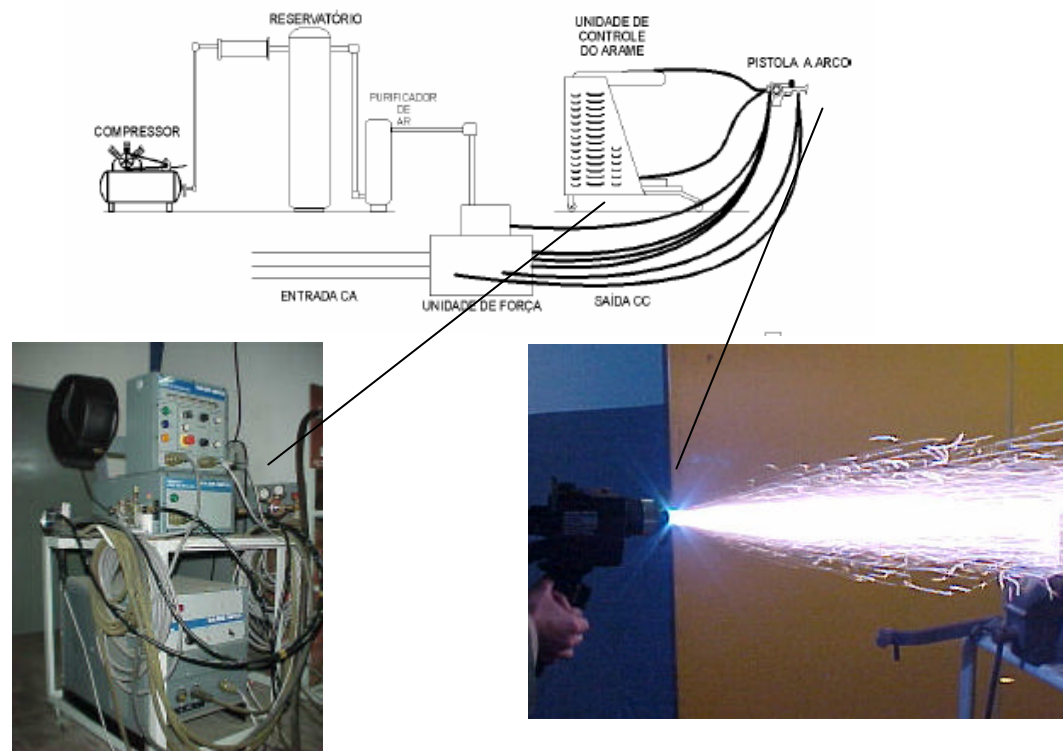


Figura 13. Esquema das instalações e da pistola do processo a arco elétrico (ASP), (Paredes et al, 2003)

Na atualidade as pistolas de ASP utilizadas são de bico fechado e tem a proteção do jato de ar comprimido secundário, cuja aerodinâmica impede que as partículas se aglomerem em seu trajeto até o substrato.

O acionamento do mecanismo de alimentação contínua do arame pode ser feito por meio de pequena turbina movida a ar comprimido ou por motor elétrico. A velocidade de projeção de partículas atinge até 250 m/s. Na unidade de controle são ajustados a alimentação dos arames, o suprimento de ar comprimido e a energia elétrica.

O retificador de corrente continua trabalha entre 18 e 40 V e permite operação com vários materiais, seja puros ou ligados (sólidos e tubulares). A abertura do arco e o tamanho das partículas aumentam com a elevação da voltagem. A voltagem deve ser mantida nos níveis mais baixos para manter a estabilidade do arco o que deveria de resultar em camadas mais densas e uniformes. As temperaturas geradas no arco elétrico são da ordem de 4000 a 6000 °C, onde quaisquer dos materiais empregados neste processo são fundidos.

3.5.1.3 Características dos revestimentos

Para que os revestimentos aspergidos garantam uma boa qualidade, faz-se necessário à observação de vários aspectos antes e durante a deposição dos materiais.

Aderência

A resistência mecânica de um revestimento efetuado por AT depende da aderência entre a camada e o substrato, bem como da coesão entre as partículas depositadas. Trata-se de um requisito essencial para o bom desempenho do revestimento, pois de nada adianta ter uma camada com espessura ideal e livre de poros se a mesma não tem aderência suficiente.

Material de aporte e gás de transporte.

O material de aporte participa em primeiro lugar através de suas propriedades físicoquímicas, ou seja, sua maior ou menor tendência à oxidação. O oxigênio, normalmente gás de transporte presente no ar utilizado, atua decisivamente na fase de transferência da partícula.

Preparação da superfície para AT.

Com vistas ao preparo da superfície, para garantir a aderência adequada dos revestimentos ao substrato deve-se ativar a superfície, para permitir que as partículas projetadas no momento do impacto fiquem totalmente aderidas e livres de impurezas residuais. Esta ativação da superfície consta de três etapas:

- Limpeza (tipo Sa2;Sa2,5;Sa3, obtida por processos químico, térmico ou mecânicos)
- Rugosidade da superfície (obtida pelos processos de jateamento abrasivo ou mecânico)
- Preaquecimento (atingido por chama externa ou chama da própria pistola de aspersão).

A Figura 14 mostra microestruturas de revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica a chama e a arco. Estes revestimentos são formados por uma série de camadas de partículas lamelares, panquecas, (splats) sobrepostas e intertravadas, resultantes do impacto das partículas líquidas ou semi-fundidas, revestidas por finas camadas de óxidos, sobre o substrato. Resulta uma mistura de Al, óxidos de Al e vazios (poros), cuja aderência com o substrato é resultante, praticamente, apenas de um travamento mecânico. Difusão é quase totalmente inexistente. Camadas aspergidas por chama ou arco elétrico podem conter até mais de 15 % de óxidos. A porosidade presente é crítica para a proteção a corrosão. Em geral considera-se que camadas com mais de 300 μm de espessura evitam o contato do substrato com o meio agressivo. Entretanto, camadas aspergidas de Al são normalmente “seladas” por meios mecânicos (laminação, “shot-peening”, etc) ou, mais frequentemente, por impregnação de ceras ou polímeros.

A Norma PETROBRÁS N2568 (1996) referente à seleção e aplicação de camadas de Al e Zn obtidas por dispersão, sem tratamento posterior, detalha os requisitos de segurança, o preparo da superfície para a pré-limpeza, a aplicação do revestimento, manutenção e reparo de camadas aspergidas e a qualificação e aplicação de revestimentos por aspersão térmica.

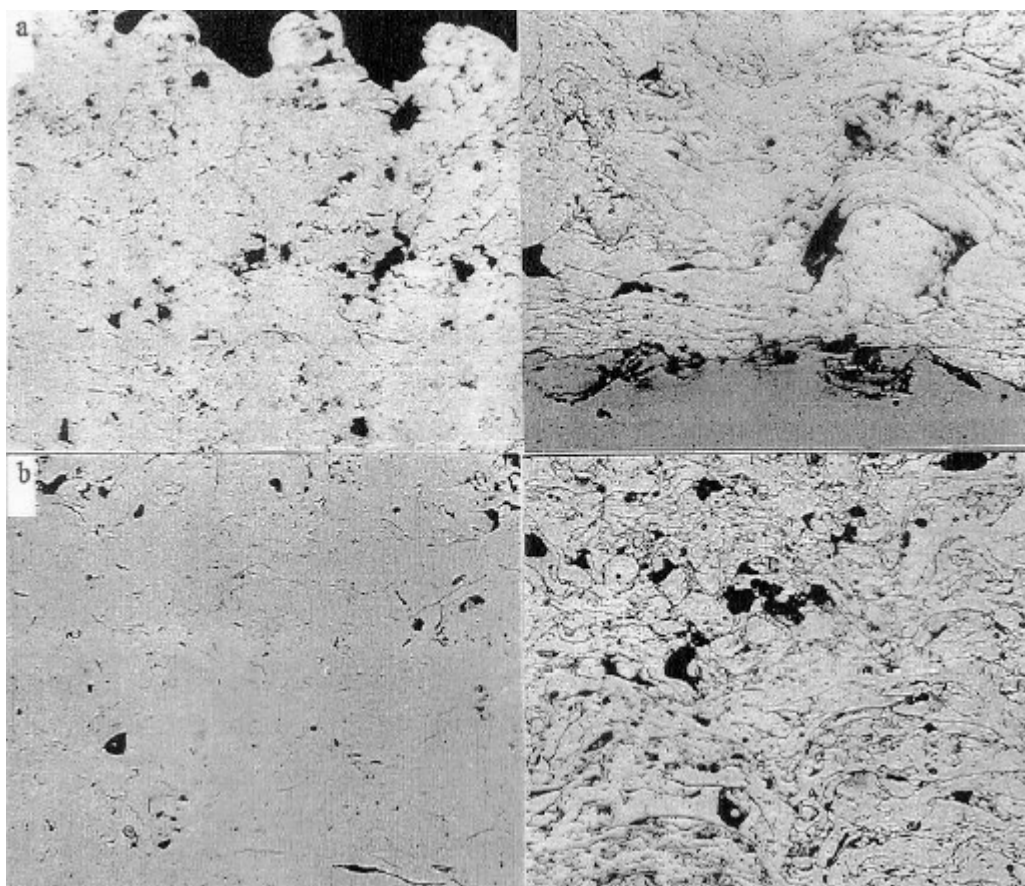


Figura 14: Morfologia dos revestimentos de Al sobre aço depositado pelos processos FS (a), ASP (b), 200x, ataque químico: 0,5-1% HF (Paredes, 1998).

A aspersão térmica é um processo em que o ancoramento ocorre basicamente de forma mecânica, mas segundo Thorpe (1993), Berge (1988), Trevisan et al. (2001) e Dorfman (2002), a união pode-se dar também por forma física e química-metalúrgica. O mecanismo físico é associado à força de ligação entre as moléculas (van der Waals). O mecanismo químico metalúrgico depende do material, e da fonte de calor, responsáveis pela difusão atômica, formação sólida e em alguns casos, intermetálicos.

Paredes (1998), em sua tese de doutorado mostra que é possível que o Al seja difundido no aço durante a aspersão térmica. Os resultados dessa avaliação foram observados através do MEV a 25 μm no interior do substrato, sendo através do processo a chama apenas 0,6 % em peso e no processo a arco 3,12 % em peso. O processo ASP permite maior difusão do Al, mas ainda insuficiente para formar

intermetálicos Fe/Al segundo o diagrama binário Fe/Al, verificado também por difração de raios-X.

Para que haja uma formação homogênea de intermetálicos, que têm elevada resistência à corrosão pelo ácido naftênico, se faz necessário realizar um tratamento térmico posterior ao processo de aspersão térmica.

3.5.2 Camadas produzidas pelo contato do substrato com Al

Tratam-se dos recobrimentos produzidos por alonização (substrato em contato com Al vapor, sob vácuo), CVD, e aluminização em caixa. Neste último são compostos voláteis de Al, normalmente haletos, que promovem a difusão do Al no substrato.

Nas condições normais em que esses processos são executados (atividade do Al no meio, temperatura e tempo) resultam camadas ricas em Fe. A Figura 15 mostra o aspecto metalográfico típico de aço carbono aluminizado em caixa.

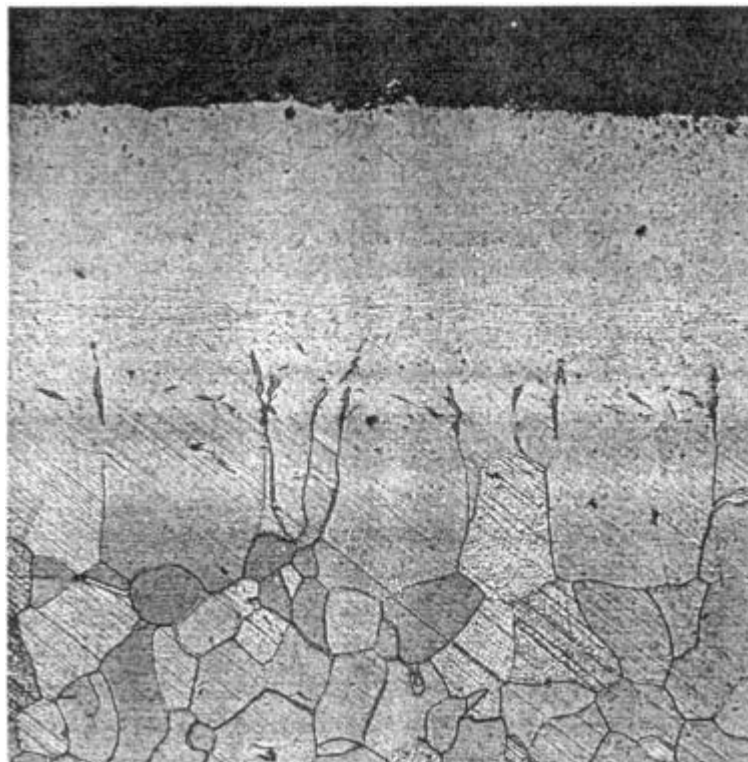


Figura 15: Aço carbono aluminizado em caixa (*ASM Handbook* -1999)

As camadas sucessivas, a partir do substrato são: Fe α com Al em solução, precipitado intergranular do intermetálico FeAl₂ (ξ) e solução sólida ordenada de FeAl.

3.5.3 Alonização

O processo de alonização é uma variante dos processos de difusão de vapor de alumínio.

A peça de trabalho é colocada em um reator na presença de finas camadas de alumínio. Este reator é hermeticamente fechado e selado, para depois ser aquecido em um forno. Ciclos de tempo de temperatura são controlados para se obter a espessura de camada difundida e a porcentagem de alumínio na superfície da liga. A dimensão do reator é de aproximadamente 1X1x14 m, sendo esta a dimensão máxima a ser alonizada. (Weinbaum, et al., 1987).

Neste caso, o sistema formado contém uma camada de alumínio difundida que é dificilmente removida por trabalho mecânico, dificilmente fundida a alta temperatura e dificilmente danificável por manuseio incorreto ou acidentes.

A espessura média é de 250 μm para o aço carbono e 100 μm para o aço inoxidável.

Este processo envolve uma alta temperatura de processamento (1050°C) e, desde que o reator esteja selado e a pressão positiva durante o aquecimento, dificilmente haverá a formação de defeitos com porosidades e vazios.

Ligas obtidas via processo de difusão de alumínio são utilizadas em ambientes sujeitos à alta temperatura e à corrosão por compostos de enxofre, oxidação e carburização (Mcgill, 1978).

Com relação à temperatura de utilização McGill et al. (1972), descreve que deve ser no mínimo 230 °C. Existem muitos casos em que são aplicados aços alonizados em temperaturas abaixo deste patamar com sucesso. Neste caso podem ocorrer possíveis complicações, como reações catódicas ou anódicas, ou outros fenômenos associados com a formação de fase líquida, não compensando assim a

utilização, em função do custo mais elevado destes aços. A máxima temperatura de trabalho, para o caso de substratos de aço carbono estaria restrita a 1000 ° C. No caso dos aços inoxidáveis, esta temperatura pode ser mais elevada.

Em função de suas características de elevada resistência à corrosão em ambientes sujeitos à corrosão por compostos de enxofre, oxidação e carburização, estas ligas vêm sendo cada vez mais aplicada nas plantas de refino de petróleo.

Várias refinarias nos Estados Unidos substituíram nas décadas de 70 e 80, aço carbono ou aço cromo-molibdênio por aço alonizado com excelentes resultados. Ainda segundo, instalações sujeitas à corrosão por H₂S, ataque por ácido naftênico, carburização e oxidação estão utilizando cada vez mais os aços alonizados.

As estruturas obtidas num substrato de aço inoxidável por alonização e aluminização em caixa são bastante semelhantes, como se pode ver nas Figuras 16 e 17.

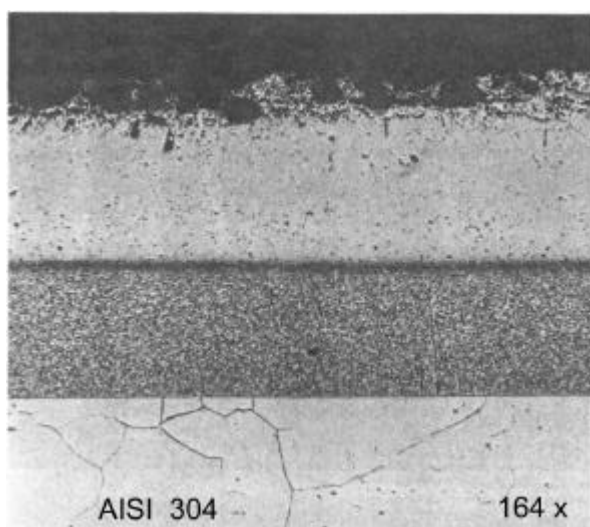


Figura 16 – Inoxidável alonizado

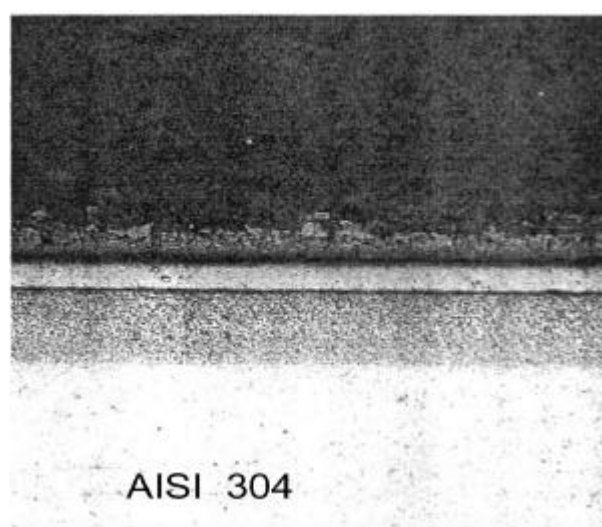


Figura 17 – Inoxidável aluminizado em caixa

As camadas resultantes são, provavelmente, intermetálicos do tipo FeAl₂ (ξ) e Fe₂Al₅ (η) e intermetálicos de Ni-Al.

No Brasil, a refinaria Presidente Getúlio Vargas – REPAR, vêm utilizando há seis anos os aços alonizados nas linhas de transferência da unidade de destilação.

Paredes, et al. (2001), realizaram um extenso trabalho caracterizando este tipo de aço. Os resultados podem ser verificados no apêndice 9.1.

3.5.4 Camada produzida pelo contato do substrato com Al líquido

Tratam-se de depósitos resultantes da aluminização a fogo (hot dip aluminizing) – Revestimentos metálicos que se obtêm por imersão do material metálico em banho de alumínio fundido.

O aço aluminizado é obtido por imersão do substrato em um banho de alumínio puro ou alumínio contendo de 5 a 10% de silício, fundido a temperaturas entre 600 °C e 650 °C. Assim, obtém-se uma camada metálica rica em alumínio e uma camada intermediária de liga intermetálica composta de ferro e alumínio.

A Figura 18 mostra o aspecto típico de uma camada obtida por imersão em banho líquido de Al num substrato de aço carbono.

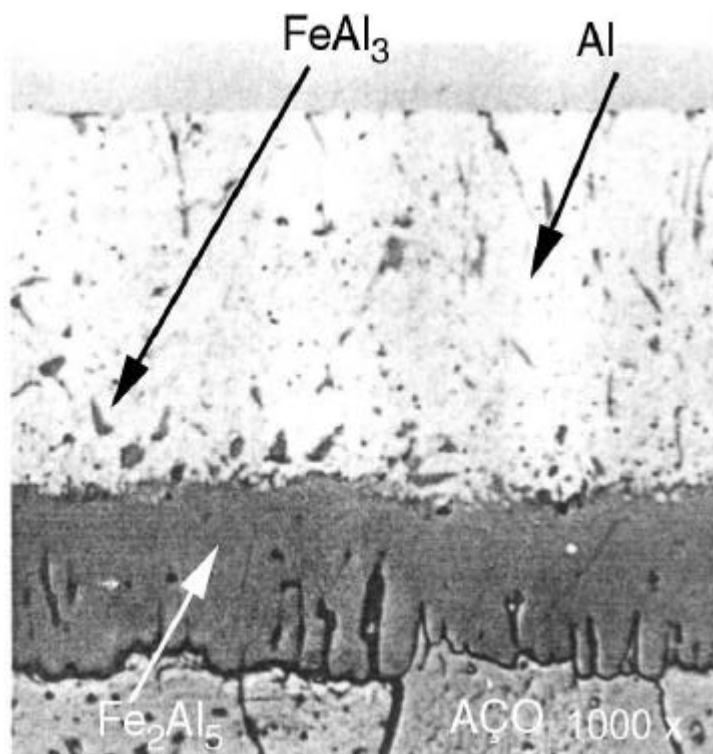


Figura 18: Camada obtida por imersão em banho líquido (ASM Handbook -1999)

Nestas condições formam-se normalmente intermetálicos do tipo FeAl_3 e Fe_2Al_5 . Os intermetálicos FeAl_3 formam-se inicialmente na interface entre o alumínio fundido e o substrato de aço através da difusão dos átomos de ferro junto ao banho de alumínio. Os intermetálicos Fe_2Al_5 formam-se entre o FeAl_3 e o substrato. Temperatura e tempo são os fatores determinantes para a formação dos

intermetálicos Fe/Al durante o processo de aluminização. Além disso, o teor de carbono do substrato é outro fator importante. Morigana, T (1955) indica que a taxa de crescimento dos compostos intermetálicos diminui com o acréscimo de carbono no substrato de aço.

Kobayashi, et al. (2002), realizaram um trabalho com o objetivo de comparar os intermetálicos formados e as propriedades mecânicas, a diferentes temperaturas no banho de alumínio líquido. Para o banho de alumínio líquido foi utilizado alumínio 99,7 %. As temperaturas de ensaio foram, respectivamente 700 °C (973 K), 750 °C (1023 K), 800 °C (1073 K), 850 °C (1123 K) e 900 °C (1173 K) e as amostras foram imersas durante 5 minutos (300 s). As microestruturas da figura 19 mostram os resultados obtidos.

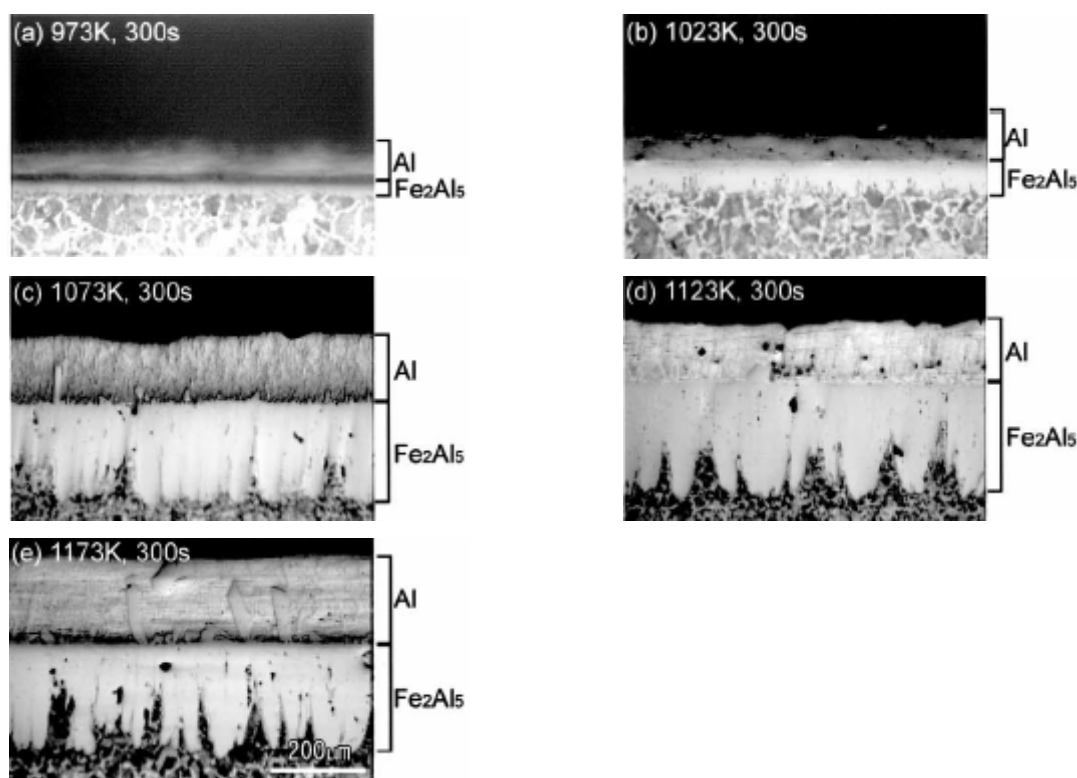


Figura 19: Microestrutura das amostras obtidas por imersão em banho líquido (Kobayashi, et al. ,2002)

Na Figura 19 (a – e), verifica-se a presença de duas fases compostas por alumínio e intermetálico Fe_2Al_5 respectivamente, evidenciadas através de dos resultados de análise por raios-X. Os resultados obtidos são condizentes com a literatura. No caso das amostras ensaiadas em temperaturas superiores a 800 °C houve um crescimento colunar da fase Fe_2Al_5 em direção ao alumínio puro, sendo

que nestas regiões provavelmente haja a formação de intermetálicos do tipo FeAl_3 . A espessura do revestimento aumenta com o aumento da temperatura do banho líquido. Para a camada intermetálica, há um saturamento a temperaturas acima de 800 °C. A interface entre a fase Fe_2Al_5 e o substrato de aço é irregular, devido à morfologia tipo “tongue-like”, desta fase. Com o aumento da temperatura, a irregularidade de interface tende a aumentar.

Kobayashi, et al. (2002), realizaram também tratamento térmico nas amostras aluminizadas através de contato com banho líquido. Apesar de a aluminização promover a formação de intermetálicos do tipo Fe_2Al_5 , estes não são os mais indicados para aplicações que necessitam de resistência à corrosão elevada e aplicações estruturais. Para se obter os intermetálicos FeAl e Fe_3Al , foram realizados tratamentos térmicos nas amostras a diferentes temperaturas e tempos e os resultados analisados através das microestruturas obtidas, fases presentes (raio-X) e microdureza. As microestruturas obtidas através do tratamento térmico durante 20 minutos a 600 °C (873 K), 800 °C (1073 K), 1000 °C (1273 K) e 1100 °C (1373 K), pode ser ver visualizadas na figura 20.

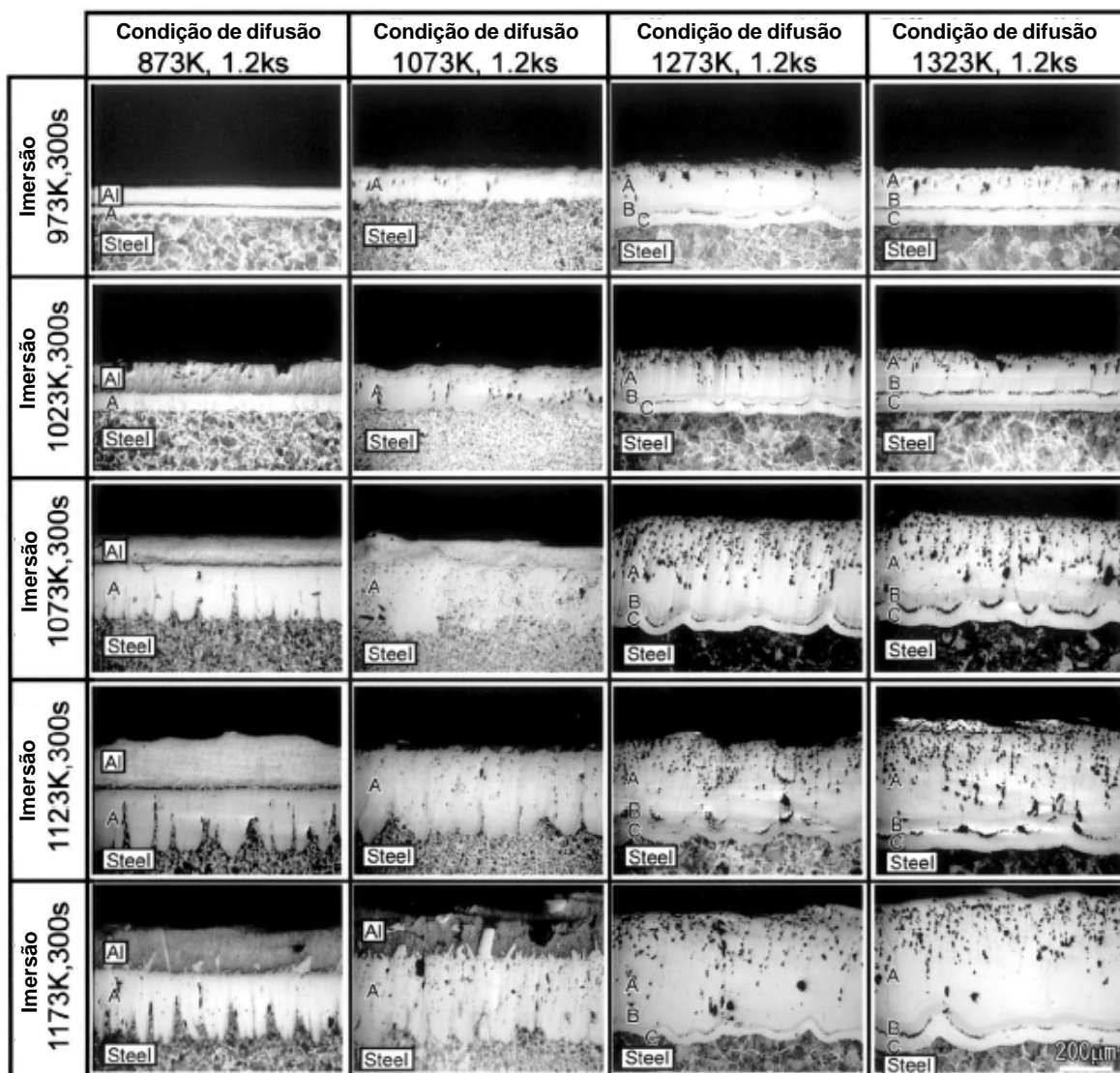


Figura 20: Microestrutura das amostras tratadas a 600 °C (873 K), 800 °C (1073 K), 1000 °C (1273 K) e 1100 °C (1373 K), durante 20 minutos.

As microestruturas da Figura 20 mostram o aspecto das amostras após o tratamento. Verifica-se além do alumínio puro, a existência de 3 regiões distintas (A, B, C), onde seriam formados os diferentes tipos de intermetálicos. Em A há formação de fase Fe_2Al_5 , em B forma-se a fase FeAl , e em C, há formação de intermetálico do tipo Fe_3Al , identificados através de análises de raios-X. As áreas em preto, formadas a temperatura acima de 800 °C (1073 K), são provavelmente óxidos formados devido à alta temperatura de tratamento térmico. A formação de intermetálicos do tipo FeAl e Fe_3Al , se deu somente nas amostras onde o tratamento

foi realizado a alta temperatura (maior que 1000 °C). A Figura 21 mostra a microestrutura das amostras tratadas termicamente durante 1 hora (3,6 ks).

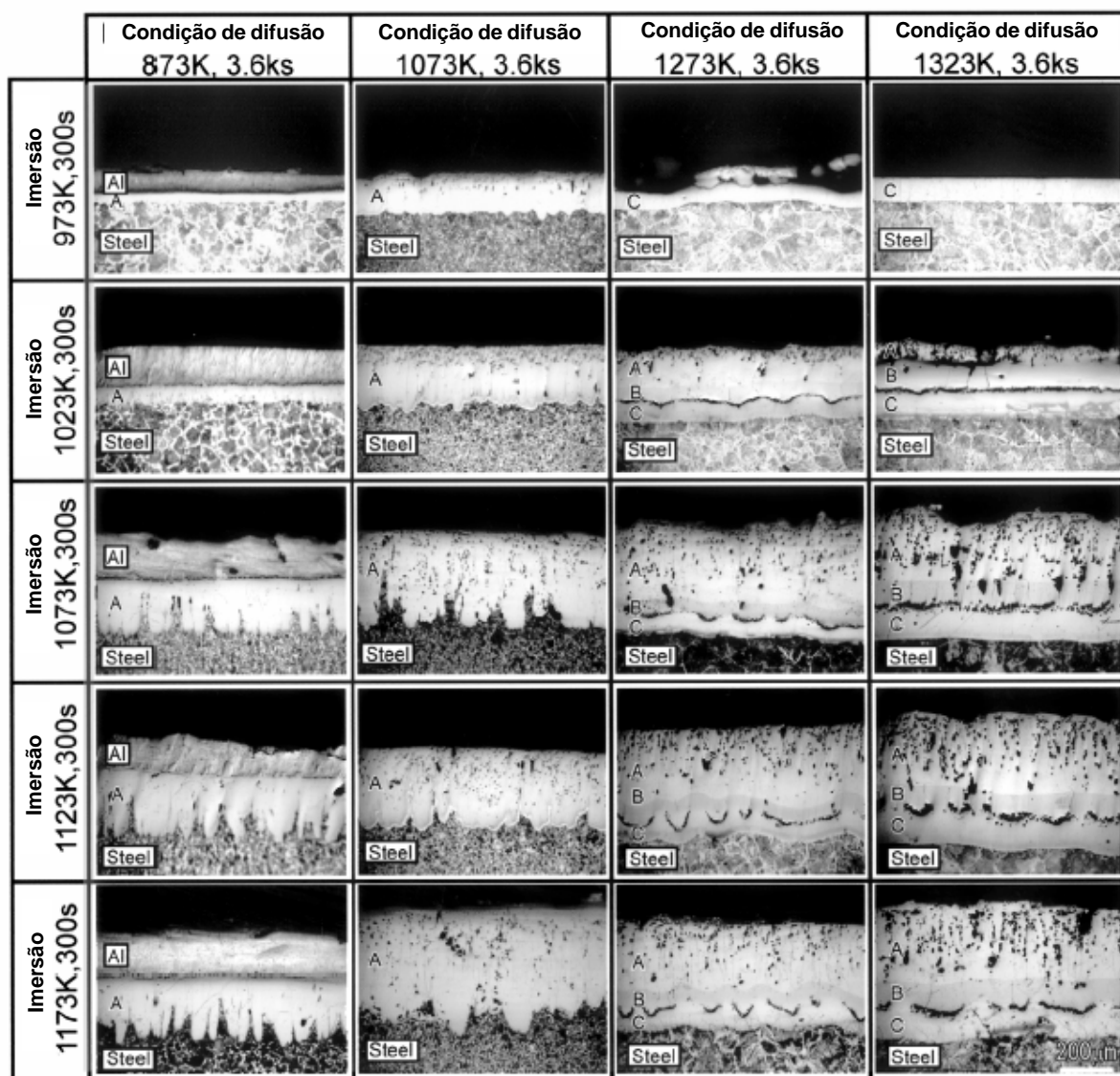


Figura 21: Microestrutura das amostras tratadas a 600 °C (873 K), 800 °C (1073 K), 1000 °C (1273 K) e 1100 °C (1373 K), durante 1 hora (3,6 ks).

Em função da temperatura da aluminização e da temperatura de tratamento térmico houve o desaparecimento da camada superficial de alumínio puro nestes corpos de prova. Assim como nas amostras ensaiados durante 20 minutos (1,2 ks), quando o tratamento térmico foi realizado durante 1 hora (3,6ks), a formação de intermetálicos FeAl e Fe₃Al ocorreu somente a temperaturas acima de 1000 °C (1273 K). A formação destas fases ocorre entre as linhas de intermetálico Fe₂Al₅ e o

substrato de aço carbono. A espessura variou conforme a temperatura e tempo de ensaio, sendo que quanto maior a temperatura e o tempo, maior a espessura formada. Inicialmente estas fases exibiam uma forma irregular, em função da forma tipo “tongue-like” do intermetálico Fe_2Al_5 . Também com o acréscimo da temperatura e tempo, houve a transformação de uma forma irregular para a forma plana. Em função da maior temperatura houve também uma maior quantidade de óxido formada, sendo que houve formação principalmente na fase Fe_2Al_5 e na interface entre as fases FeAl e Fe_3Al .

Para verificar a formação dos intermetálicos, Kobayashi, et al. (2002) realizaram perfis de microdureza Vickers nas amostras tratadas a temperatura de 600 °C (873 K) e 1100 °C (1373 K), durante 1 hora (3,6 ks).

Segundo Lison (1998), os valores de dureza para os diferentes tipos de intermetálicos variam conforme a porcentagem de alumínio na liga. A tabela 4 mostra os valores de dureza medidos.

Tabela 4: Valores de microdureza dos diversos intermetálicos

Fase	Porcentagem de alumínio	Dureza
Fe_3Al	13,9 %	250 a 350
FeAl	32,6 %	400 a 520
FeAl_2	49,1 %	1000 a 1050
Fe_2Al_5	55,0 %	1000 a 1100
FeAl_3	59,0 %	820 a 980
Fe_2Al_7	63,0 %	650 a 680

Verifica-se que os valores de dureza aumentam com o aumento da porcentagem de alumínio até aproximadamente 55 %, e após este valor tendem a diminuir. Os intermetálicos com alumínio na faixa de 50 a 55% são extremamente frágeis. A esta faixa de porcentagem de alumínio estariam relacionados os intermetálicos Fe_2Al_5 e FeAl_3 que, segundo a literatura (Benamati et al., 1996), seriam extremamente frágeis. Glasbrenner et al. (1998) escreve que intermetálicos do tipo Fe_2Al_5 com elevada dureza e fragilidade podem ser transformado em uma fase menos frágil através de tratamento térmico após revestimento.

Os resultado da análise de dureza das amostras tratadas a 600 °C podem ser visualizados na Figura 22.

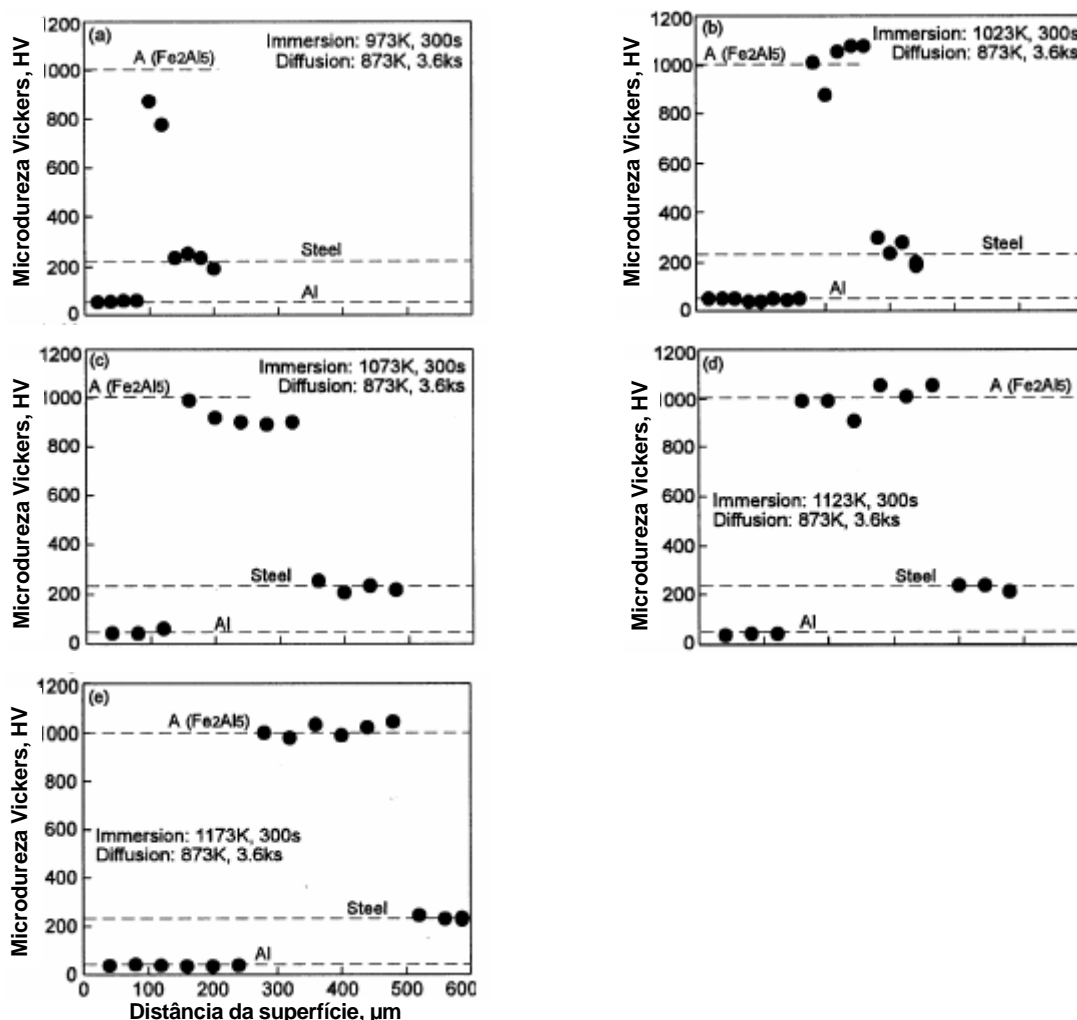


Figura 22: Perfil de microdureza das amostras tratadas termicamente a 600 °C (873 K), durante 1 hora.

Em função da baixa temperatura de tratamento, não houve formação das fases FeAl e Fe₃Al. Verifica-se que os valores de microdureza mudam abruptamente de HV50 a HV900, na interface entre o alumínio e o intermetálico Fe₂Al₅. Apesar da espessura do revestimento variar conforme a temperatura de imersão no banho de alumínio líquido, os valores de dureza permanecem constantes e podem ser caracterizados como sendo HV50 para o revestimento de alumínio e HV900 para a fase intermetálica.

Os resultados das amostras tratadas a 1100°C são mostrados na Figura 23.

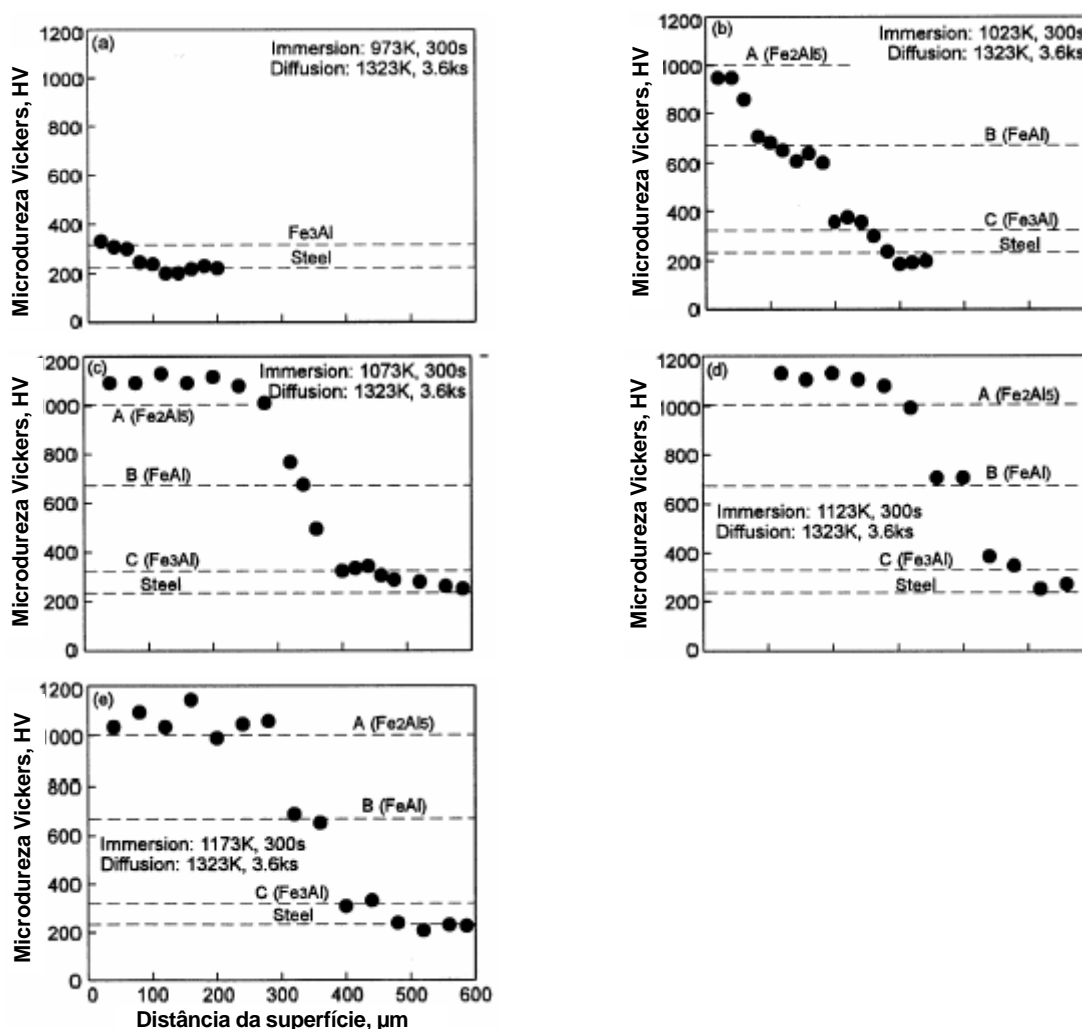


Figura 23: Perfil de microdureza das amostras tratadas a 1100 °C (1373 K), durante 1 hora.

Com o tratamento realizado a alta temperatura, além das fases presentes na aluminização, há também a formação de fases do tipo FeAl e Fe₃Al. Os perfis de microdureza mostram os valores médios de cada uma das fases. Os valores médios de dureza para as fases são de HV1000 para o intermetálico Fe₂Al₅, HV660 para o intermetálico FeAl e HV320 para o Fe₃Al. As diferentes temperaturas em que foram realizadas a aluminização são responsáveis principalmente pela espessura do revestimento obtida. Com a maior temperatura, a camada formada é mais espessa.

3.5.5 Camada produzida por tratamento térmico pós aspersão térmica

Oki et al. apresentaram um trabalho bastante detalhado sobre a estrutura de camadas aspergidas com Al puro, sobre aço carbono, com 0,55% C, e inoxidável tipo AISI 304.

A estrutura de camadas tratadas a 650 °C, durante 1 e 3 horas, e a 850 °C durante 1 hora estão reproduzidas na Figura 24.

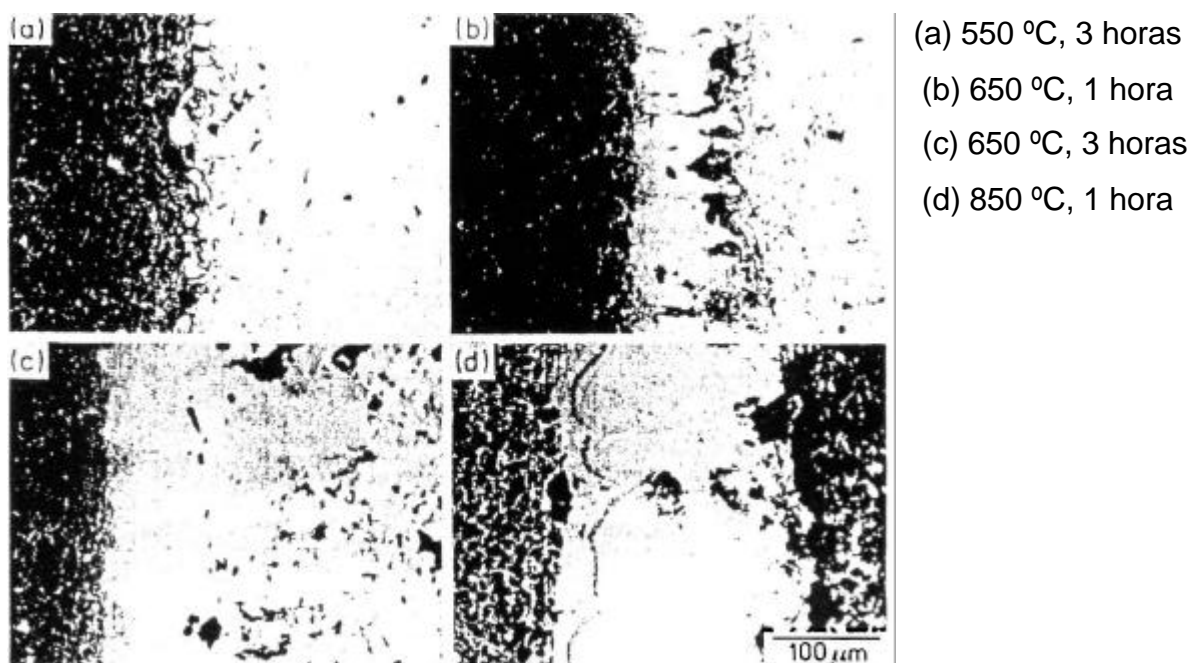


Figura 24: Camadas tratadas termicamente - substrato de aço carbono (Oki et al)

As fases presentes foram identificadas por difração de Raios X, dando os resultados mostrados na Figura 25.

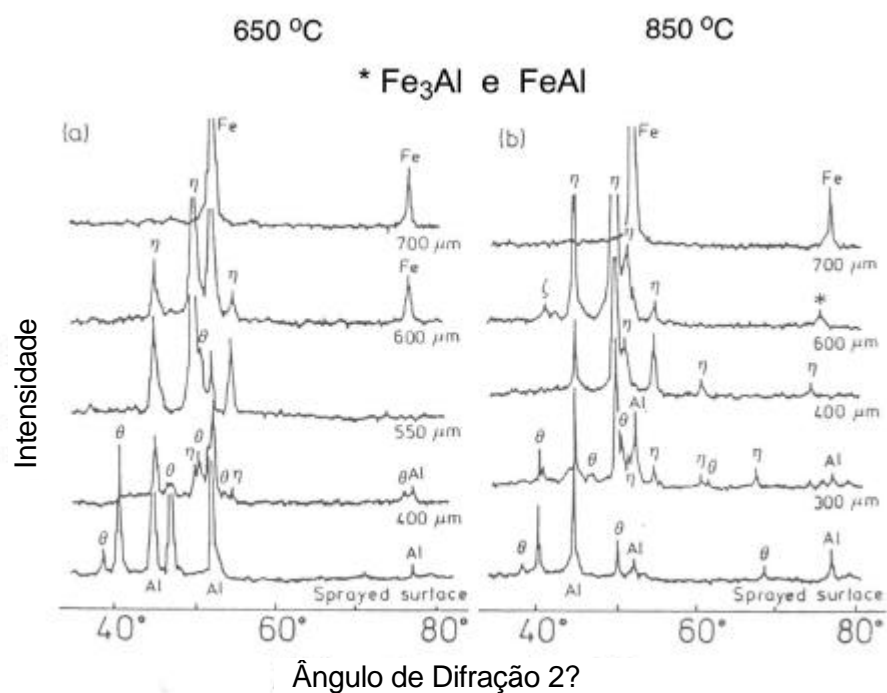


Figura 25: Difração de Raio X – substrato de aço carbono (Oki et al).

Os resultados de ensaios de dureza Vickers (HV 0,05), em seção transversal, são mostrados na Figura 26:

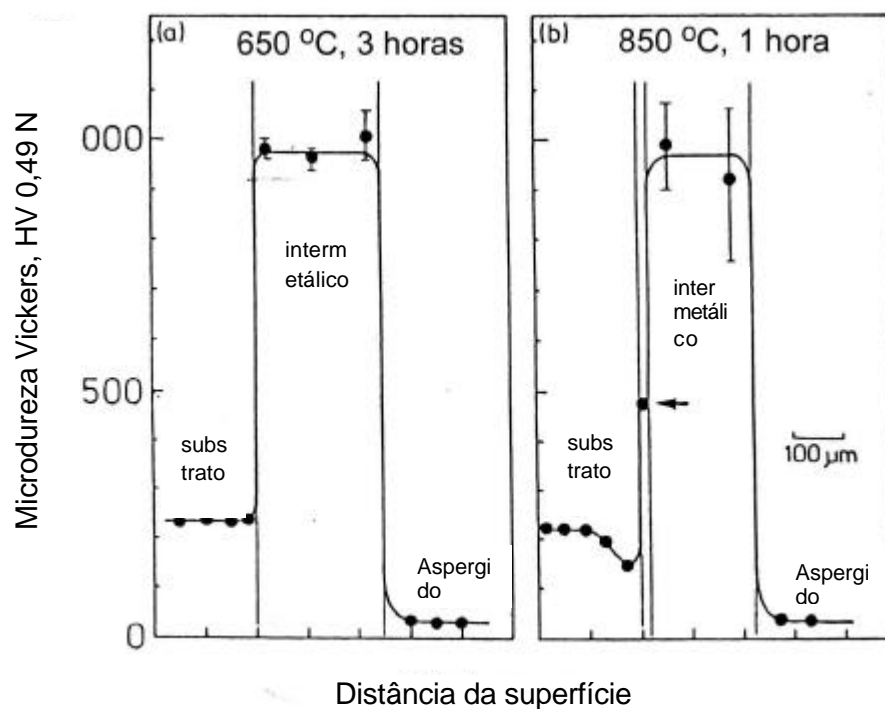


Figura 26: Resultados de microdureza Vickers – substrato de aço carbono (Oki et al)

Analogamente, as Figuras 27, 28 e 29 apresentam os resultados para substrato de aço inoxidável tipo AISI 304, tratados a 850 °C e 950 °C.

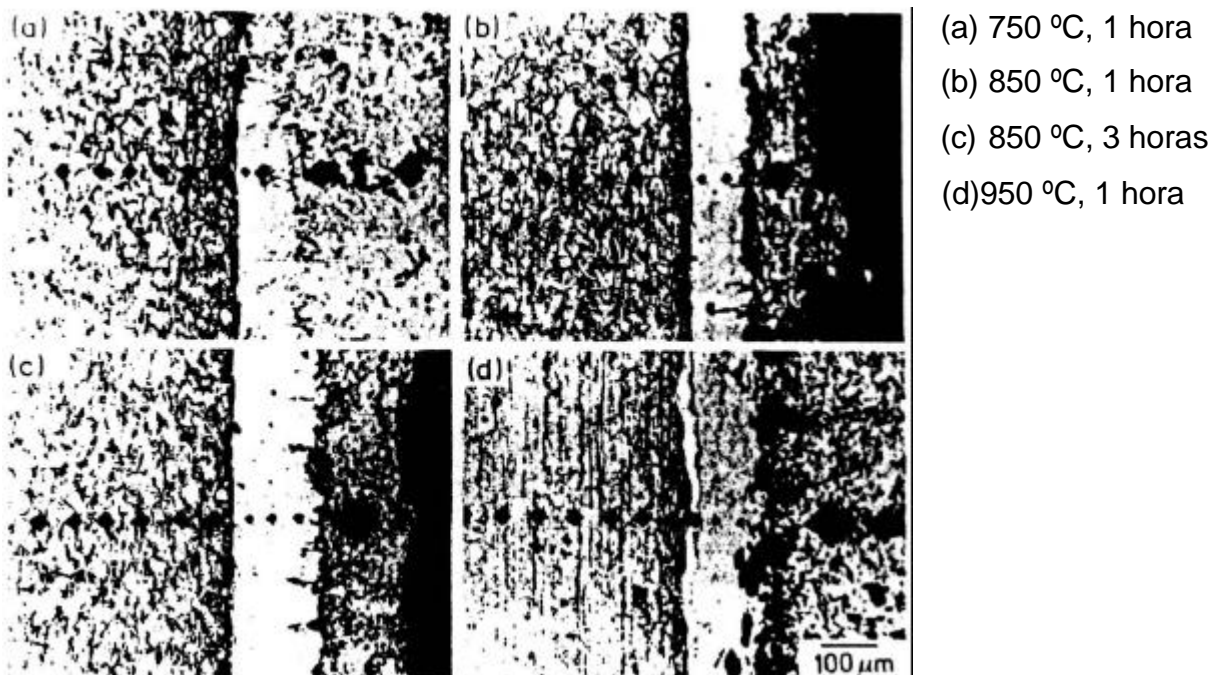


Figura 27: Camadas tratadas termicamente – substrato de aço inoxidável (Oki et al)

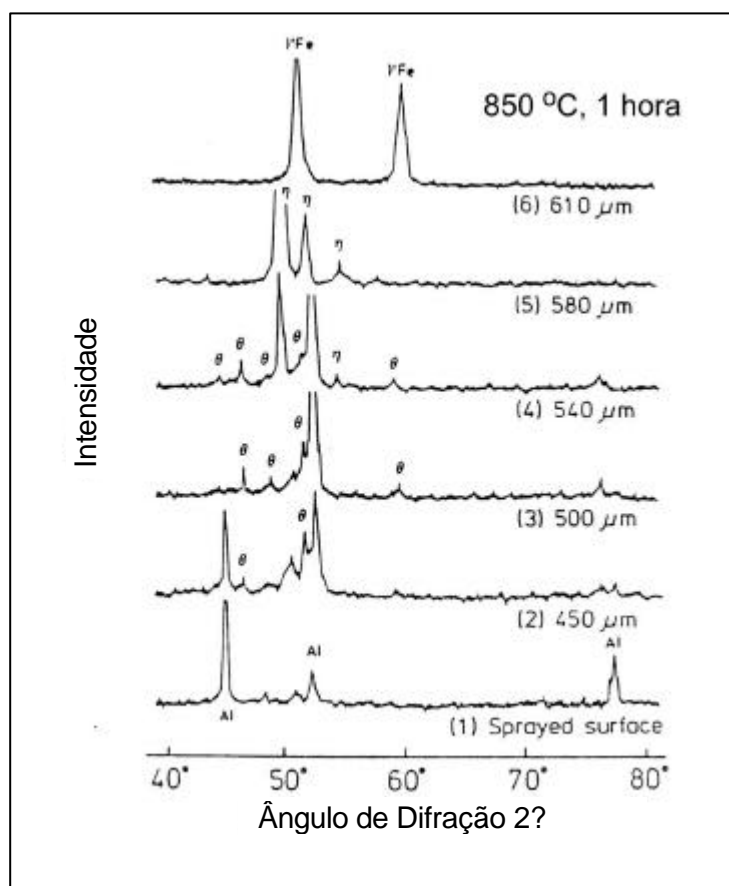


Figura 28: Difração Raio X– substrato de aço inoxidável (Oki et al)

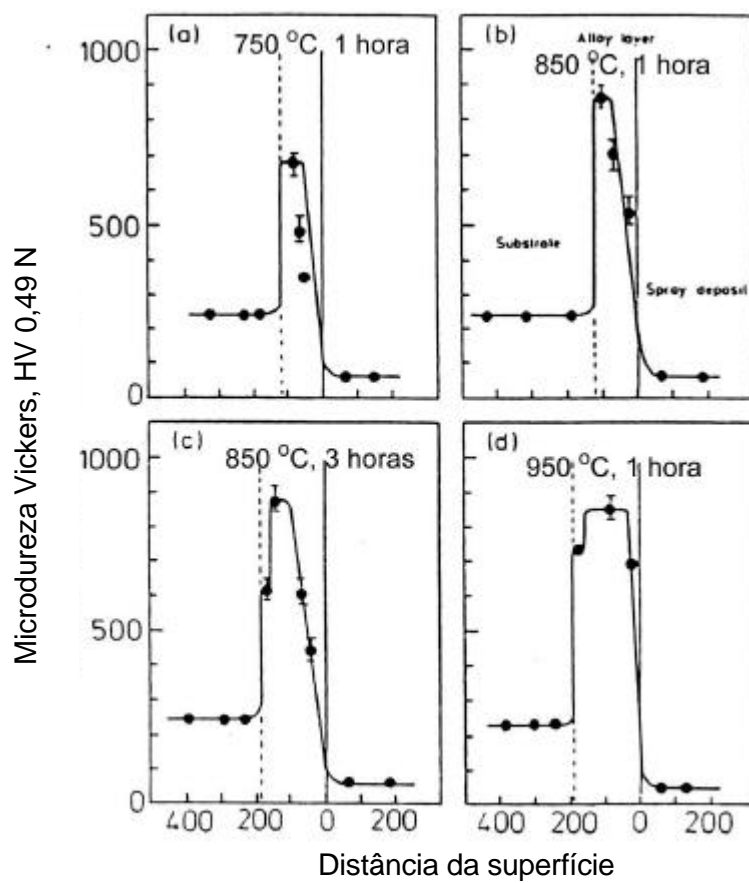


Figura 29: Microdureza Vickers – substrato de aço inoxidável (Oki et al)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para atingir o objetivo de formação de intermetálicos do tipo FeAl através de aspersão térmica, foram preparados corpos de provas utilizando-se o processo de aspersão térmica a chama oxiacetilênica. Para a deposição foi utilizado arame de alumínio 99,0%, 3,2mm de diâmetro produzido pela empresa sulzer metco. Foram utilizados como substrato o aço ABNT 1020 e o aço inoxidável AISI 304. Além dos cps para análise e otimização das condições, foram preparados também cupons para serem instalados nas linhas de transferência da unidade de destilação da REPAR - Petrobrás para análise das taxas de corrosão. As amostras foram preparadas no Laboratório de Aspersão Térmica da Universidade Federal do Paraná - Labats. Para obtenção da limpeza e rugosidade superficial necessária para a aderência do alumínio ao substrato foi selecionado o jateamento abrasivo com óxido de Al branco (granulometria 30 / Alundum 38 A), com pressão de 100 psi e distância 100 mm. O grau de limpeza Sa3 foi obtido por comparação com os padrões de qualidade superficial publicados pela norma NACE RMN - 01 70. Para o preaquecimento do substrato foi considerada a norma AWS C2.18/93, que recomenda utilizar uma temperatura de 120 °C. Para a realização da aspersão térmica foi utilizada a pistola Metco 14E. As condições foram as seguintes: Vazão de oxigênio - 40 m³ pés/h, Vazão de acetileno - 35 m³ pés/h, vazão de ar comprimido - 55 m³ pés/h. A espessura dos revestimentos de alumínio foi de aproximadamente 250 µm. A figura 30 mostra o aspecto dos corpos de prova após deposição de alumínio.

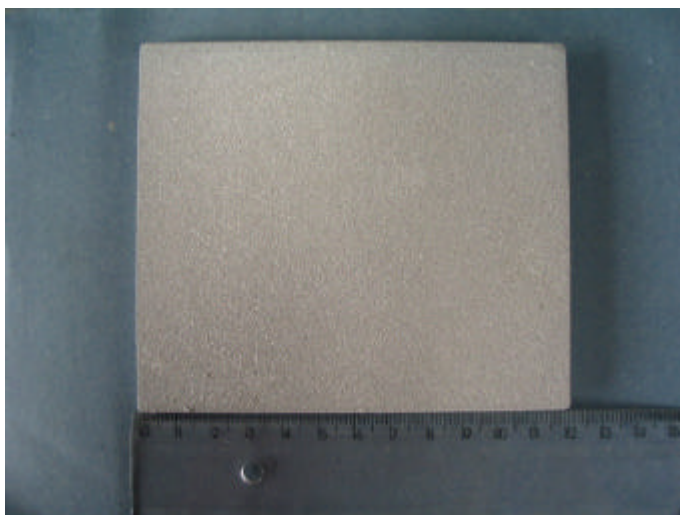


Figura 30: Aspecto dos corpos de prova após aspersão térmica a chama oxiacetilênica.

Após a deposição do alumínio foi realizada uma refusão dos corpos de prova utilizando o maçarico de corte, com o objetivo de formar os intermetálicos do tipo Fe/Al.

A refusão foi realizada manualmente e através de dispositivo de deslocamento automático Tartilope V1. As dimensões dos corpos de prova foram as seguintes: 120X100X10 mm. O tempo de refusão automatizada de cada corpo de prova foi aproximadamente 640 segundos. Através do processo automatizado, é possível controlar a velocidade de refusão e distancia maçarico-peça. A Figura 31 mostra o dispositivo utilizado. O tempo de refusão e a velocidade de deslocamento linear dependem muito da geometria da peça e são controladas pela temperatura da peça que está sendo refundida. Esta deve ser mantida entre 900° C e 1000 °C na região de refusão. Para o controle de temperatura utilizou-se um termômetro infravermelho, marca Raytec.



Figura 31: Dispositivo automatizado utilizado para refusão das amostras ensaiadas.

O aspecto final dos corpos de prova refundidos pode ser observado na figura 32.



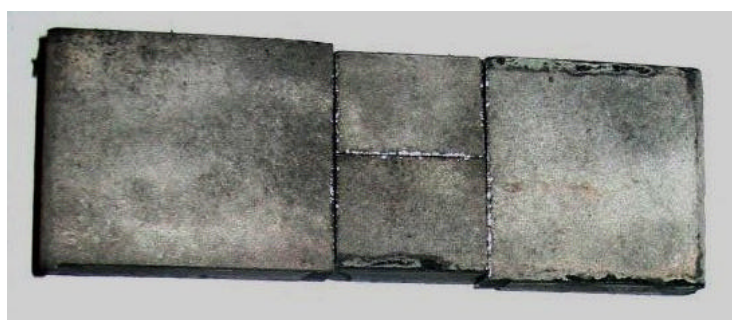
Figura 32: Aspecto final dos corpos de prova refundidos pelo processo automatizado.

Além dos corpos de prova refundidos, foram realizados, com o objetivo de obter resultados comparativos, tratamentos térmicos em amostras revestidos com alumínio por aspersão térmica por chama oxiacetilênica. Seis amostras foram tratadas termicamente em forno, A tabela 6 mostra os parâmetros utilizados no ensaio:

Tabela 5: Relação de amostras tratadas termicamente

Amostra	Condição	
	Tempo (h)	Temperatura (°C)
TT01	3	700
TT02	3	900
TT03	3	1100
TT04	1	700
TT05	1	900
TT06	1	1100

As Figuras 33 (a e b), mostram o aspecto de alguns corpos de prova tratados termicamente.



(a) Amostra 2 – Temperatura: 900 °C

Tempo: 3 horas



(b) Amostra 3 - Temperatura: 1100 °C

Tempo: 3 horas

Figura 33: Aspecto dos corpos de prova tratados termicamente

As amostras refundidas foram submetidas a ensaios em câmara de névoa salina (Salt Spray), conforme ASTM B 117/90, com o objetivo de verificar a resistência à corrosão das amostras em ambiente marinho simulado. Apesar de não representar o mesmo ambiente corrosivo, o ensaio em câmara de névoa salina pode ser considerado um indicativo para a resistência à corrosão dos revestimentos refundidos.

Os ensaios foram no equipamento modelo USC MP fabricado pela Bass Equipamentos, a 48 °C e 5% de concentração no saturador, 35 °C na câmara e pH entre 6,5 e 7,2, durante 720 horas, no Laboratório de Controle de Qualidade da Companhia Siderúrgica Nacional – CSN, Unidade de Laminação Paraná. As Figuras 34 (a e b) mostram a câmara utilizada nos ensaios.

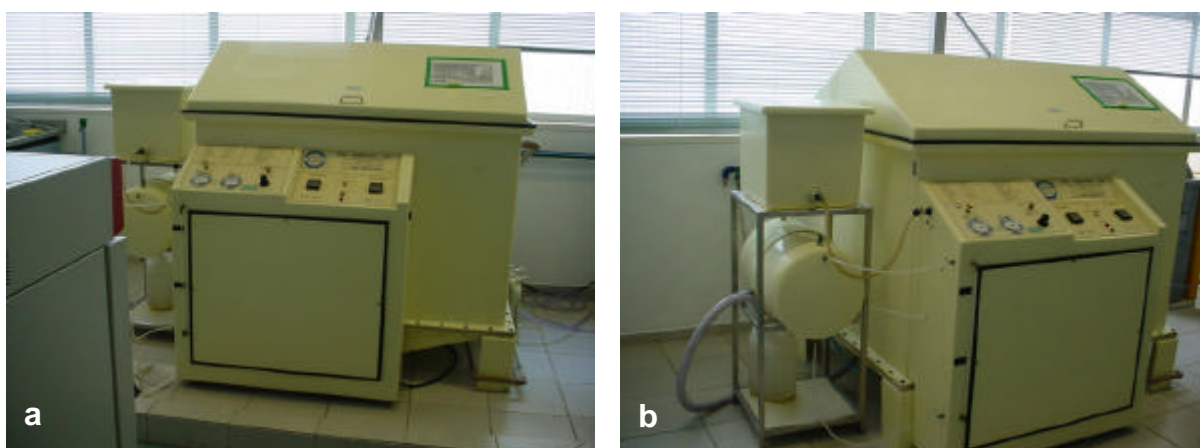


Figura 34: Câmara de Ensaio de névoa salina (Salt Spray).

Foram também revestidos cupons de aço 5%cromo-1/2molibdênio para serem ensaiados nas linhas de transferência da unidade de destilação da Refinaria Presidente Vargas – REPAR.

A preparação e caracterização dos corpos de prova para avaliação de desempenho em campo encontram-se em anexo, dado que os mesmos encontram-se ainda em avaliação.

4.1. Caracterização dos corpos de prova

Para análise dos resultados, os corpos de prova refundidos e tratados termicamente, foram cortados perpendicularmente à direção de refusão e embutidos à quente. Foram então lixados à mão com lixas 220, 400, 600, 100 e 1200 Mesh e após submetidos à limpeza via ultra-som. As amostras foram então polidas com pasta de diamante 6 μ m e 3 μ m.

A caracterização dos corpos de prova via microscopia ótica e microdureza Vickers, foi realizada no LaMaTS, Laboratório de Materiais e Tratamentos Superficiais do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná. As análises via microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no LACTEC – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento. Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura Philips XL 30.

Para a análise microestrutural via microscópio ótico, os corpos de prova polidos foram atacados com reagente Nital 2% durante 20 segundos. Este tipo de reagente revela a estrutura do aço carbono utilizado como substrato, mostrando a interface entre o substrato e o revestimento obtido por refusão, não atacando o mesmo. O equipamento utilizado foi o Microscópio Olympus BX51M com câmera digital para aquisição de imagens.

Os perfis de microdureza foram obtidos através do microdurômetro Tukon Tester. Foram realizados perfis de microdureza piramidal Vickers com 100 g (HV0,1), para as amostras refundidas manualmente e 300 g (HV0,3), para as amostras refundidas pelo processo automatizado e tratadas termicamente. Foram realizados três perfis em cada amostra e com os valores médios, obtidos os gráficos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos foram agrupados em função dos diferentes substratos utilizados e das diferentes técnicas de tratamento pós aspersão térmica utilizados. Assim, os mesmos serão apresentados conforme descrição abaixo.

- Refusão manual em substrato de aço carbono: análise metalográfica via microscopia ótica, via microscopia eletrônica de varredura, difração de Raios-X, análise de microdureza Vickers Análise semiquantitativa de elementos via EDS, das amostras de aço carbono refundidas por processo automatizado e amostras tratadas termicamente.
- Refusão manual em substrato de aço inoxidável: análise metalográfica via microscopia ótica, via microscopia eletrônica de varredura, difração de Raios-X e análise de microdureza Vickers.
- Refusão automatizada em substrato de aço carbono: análise metalográfica via microscopia ótica, via microscopia eletrônica de varredura, análise semiquantitativa de elementos via EDS e análise de microdureza Vickers.
- Tratamento térmico em forno: análise metalográfica via microscopia ótica, via microscopia eletrônica de varredura, análise semiquantitativa de elementos via EDS e análise de microdureza Vickers.
- Ensaio em câmara Salt spray realizado em amostras de aço carbono refundidas por processo automatizado.

5.1 Refusão manual em substrato de aço carbono

5.1.1. Microscopia ótica

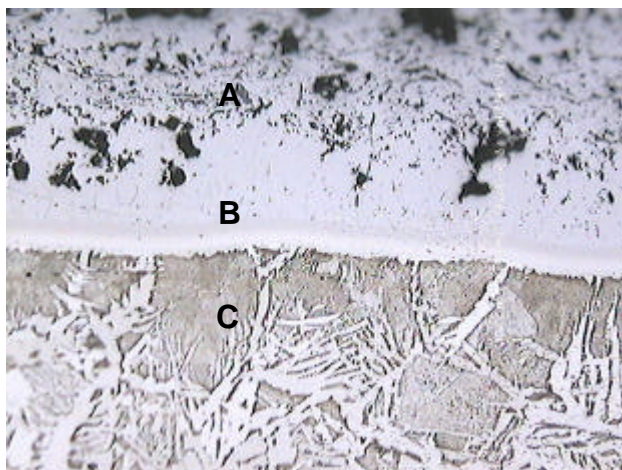
As microestruturas da Figura 35 mostram as camadas de revestimentos formadas através da deposição de alumínio por aspersão térmica e posterior refusão manual. Na refusão por chama a temperatura atingida pelo corpo de prova varia entre 900 ° e 1100 °, o que facilitaria a difusão do alumínio no substrato. Espera-se, portanto, a formação de intermetálicos do tipo Fe/Al. Observando-se a Figura 35 (c), verifica-se a formação de três regiões. Em (A), região mais superficial, há uma quantidade significativa de poros, vazios e óxidos em função do processo de aspersão térmica e também do processo de refusão, além da formação de intermetálicos do tipo Fe/Al. A camada homogênea (B) é formada por uma mistura do revestimento de alumínio e o metal de base, resultando assim em uma formação homogênea de intermetálicos Fe/Al. A região (C) é a zona termicamente afetada (ZTA) do metal de base e apresenta uma estrutura poligonal com acentuado crescimento de grão em função da temperatura de refusão.



a) (50X) Nital 2%



b) (100 X) Nital 2%



c) (200 X) Nital 2%



d) (500 X) Nital 2%

Figura 35: Aspecto metalográfico dos cps de aço carbono aspergidos e refundidos manualmente

Podemos observar ainda pela Figura 35 (a,b,c,d), que existe uma semelhança muito grande entre estas microestruturas e as obtidas nos aços alonizados (Figura XX, apêndice 9.1) e também as obtidos pelo processo de aluminização a fogo (Figura 18). Houve a formação de uma região (não atacada pelo reagente Nital 2%), obtida em função da aspersão térmica e posterior refusão. Durante a refusão, o alumínio se funde e difunde para o substrato de aço carbono. Em função da difusão do alumínio no ferro, formam-se solução sólida e os intermetálicos do tipo Fe/Al.

A temperatura e o tempo de refusão são os fatores mais importantes a serem controlados no processo. No caso do aquecimento por refusão pelo processo à chama, há mistura de alumínio no estado líquido com o aço carbono permitindo, com isso, que o alumínio difunda na direção do aço e o ferro existente no substrato difunda na direção da camada de alumínio. Isto ocorre porque a temperatura atingida pelo processo de aquecimento à chama é de difícil controle.

O revestimento depositado por aspersão térmica por chama apresenta uma estrutura composta por poros, vazios, óxidos, salpicos, etc (Krepiski, 1993). Durante a refusão, como há formação de uma poça de alumínio líquido e posterior solidificação, estas descontinuidades tendem a migrar para as regiões mais próximas da superfície. Para diminuir a formação destes óxidos, vazios, etc, e obter estruturas homogêneas após a refusão, a seleção dos parâmetros de revestimentos e processos a serem utilizados são de grande importância. Paredes (1998), em sua tese de doutorado, realizou ensaios onde foi possível determinar a porcentagem de

óxidos e vazios no processo de aspersão térmica. O processo que apresentou menor formação de óxidos, com porosidade relativamente baixa, foi a chama oxiacetilênica, sendo este o mais indicado para a realização de posterior tratamento de refusão. Pelas Figuras 35 (a, b, c, d), se observa que os poros e vazios estão concentrado na região mais superficial (A) de aproximadamente 150 μm . Na camada inferior, de aproximadamente 100 μm não há praticamente formação de poros. Em função da homogeneidade da camada não existem caminhos preferenciais por onde possa haver propagação de produtos de corrosão.

Pode-se deduzir pela observação da região (b) da Figura 35 e considerando as temperaturas atingidas, que há formação de camadas homogêneas de intermetálicos do tipo Fe/Al.

5.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram analisados corpos de prova com revestimento de alumínio depositado por chama oxiacetilênica com e sem preaquecimento. Nos revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica, o preaquecimento tem importante função, por remover a umidade do material, além de óleo e outras sujidades, facilitando assim a aderência do revestimento ao substrato e melhorando a qualidade do mesmo. Nas amostras refundidas, não há relação entre o preaquecimento e o resultado final, uma vez que na refusão existe a união metalúrgica do substrato e do revestimento. As Figuras 36 e 37 mostram o aspecto das amostras refundidas manualmente analisadas.

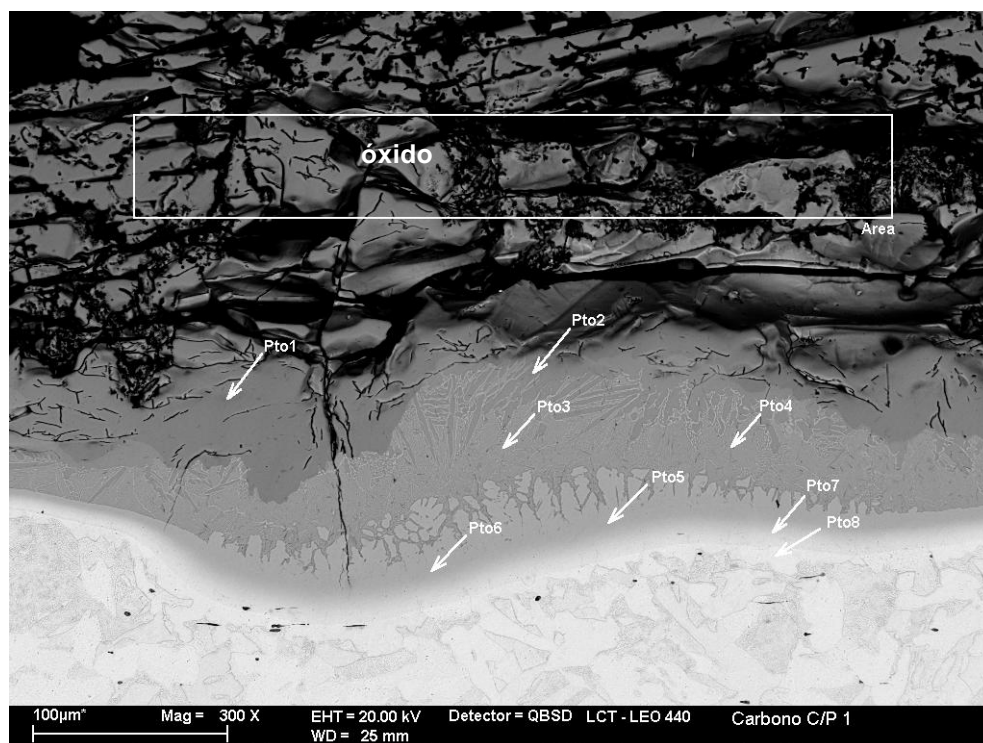


Figura 36: MEV. Imagem de elétrons retro-espalhados - refusão manual com préaquecimento

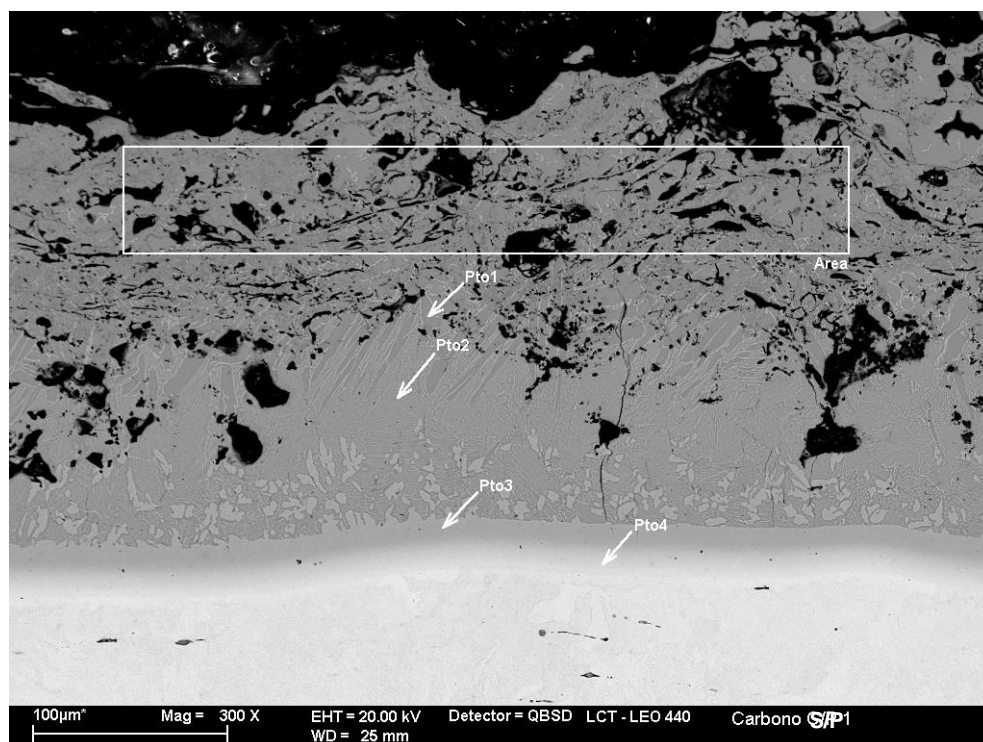


Figura 37: MEV. Imagem de elétrons retro-espalhados - refusão manual sem préaquecimento

As Figuras 36 e 37 e a Tabela 6 mostram o aspecto típico da camada Al / aço carbono obtida por imagem de eletrons retro-espalhados (imagem de contraste) e o

Área	43,02	50,97	2,10	55,78	31,93	11,16				
Pto 1	37,25	60,63	2,12	53,13	41,78	5,10	55,98	44,02	1,27	FeAl + FeAl ₂
Pto2	39,46	58,75	1,76	55,75	40,07	4,18	58,18	41,82	1,39	FeAl + FeAl ₂
Pto 3	30,56	67,99	1,46	46,39	49,87	3,73	48,19	51,81	0,93	FeAl
Pto 4	10,49	87,90	1,61	18,84	76,29	4,87	19,80	80,20	0,25	Fe ₃ Al

A análise EDX foi feita em corpos de prova com e sem preaquecimento antes da realização da aspersão térmica. Para a região mais superficial do corpo de prova foi indicada a área selecionada nas Figuras 36 e 37. Verifica-se a existência de uma elevada porcentagem de óxido na região superficial da amostra depositada com preaquecimento, enquanto que na amostra sem preaquecimento, a quantidade presente de óxido é semelhante aos demais pontos analisados. Este fato estaria relacionado principalmente com a dificuldade em se controlar o processo de refusão manual, gerando assim variações entre duas amostras. Verifica-se também que a porcentagem dos elementos alumínio e ferro varia de uma amostra a outra, mas não de forma acentuada. Neste caso, tanto para a amostra onde foi realizado preaquecimento, como para a amostra sem preaquecimento, os intermetálicos formados foram os mesmos. Na região próxima à superfície, o intermetálico formado foi o FeAl₂, em função da porcentagem maior de alumínio próximo à superfície. Nos pontos seguinte analisados, há uma mistura de FeAl₂ com FeAl, FeAl e Fe₃Al.

5.1.3 Microdureza Vickers

Foram realizadas medições de microdureza Vickers com 0,1 Kg de carga. Os resultados obtidos estão demonstrados na Figura 38.

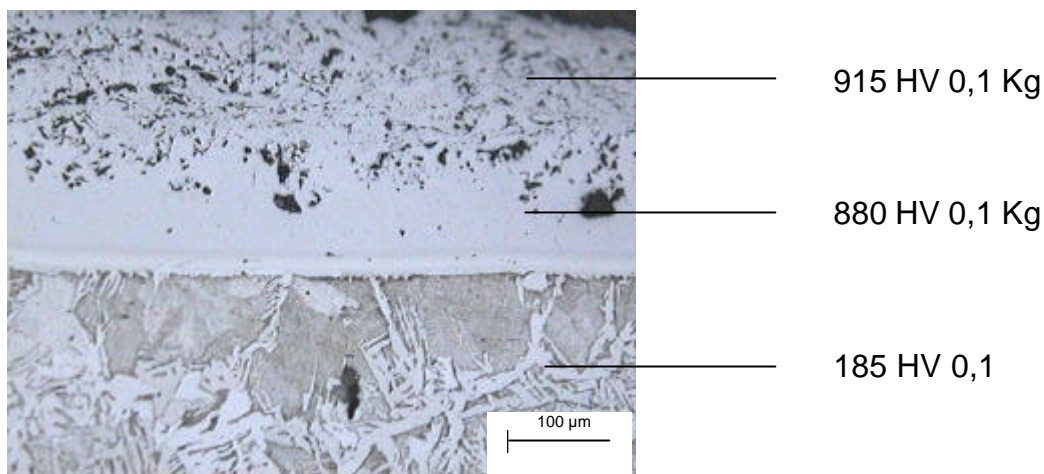


Figura 38: Valores de microdureza Vickers – substrato de aço carbono refundido manualmente.

Na Figura 38 pode-se verificar que o maior valor de microdureza obtido refere-se à região mais superficial. Isto acontece em função da maior quantidade de óxidos de alumínio formada. Onde a dureza obtida foi de 880 HV, não há praticamente poros ou vazios. Nesta região há formação homogênea de intermetálicos, tipo FeAl_2 e FeAl .

5.2 Refusão manual em substrato de aço inoxidável

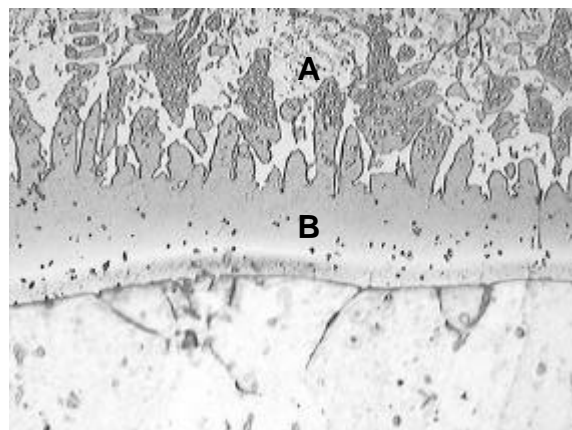
5.2.1 Microscopia ótica

Em função da maior resistência à corrosão do aço inoxidável e da elevada resistência à corrosão do alumínio, foram realizados corpos de prova com substrato de aço inoxidável AISI 304 revestidos com alumínio e posteriormente refundidos.

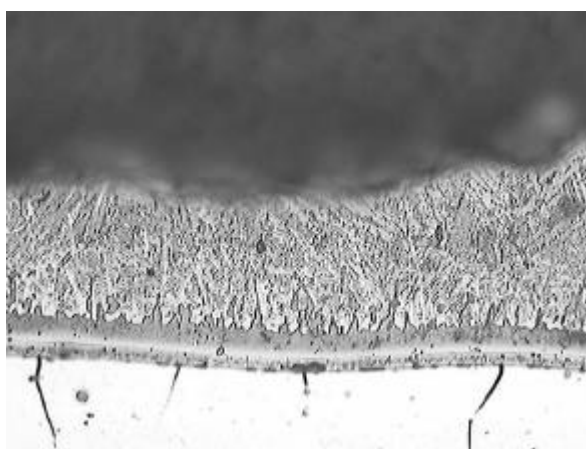
As camadas formadas (Figura 39), apresentam aspecto diferenciado, quando comparado a refusão em substrato de aço carbono. Verifica-se a existência de duas regiões distintas. Na Figura 39(A) temos uma região mais clara, com morfologia distinta e provavelmente uma maior concentração de alumínio. Em (B) (Figura 39), provavelmente há menor quantidade de alumínio difundido.



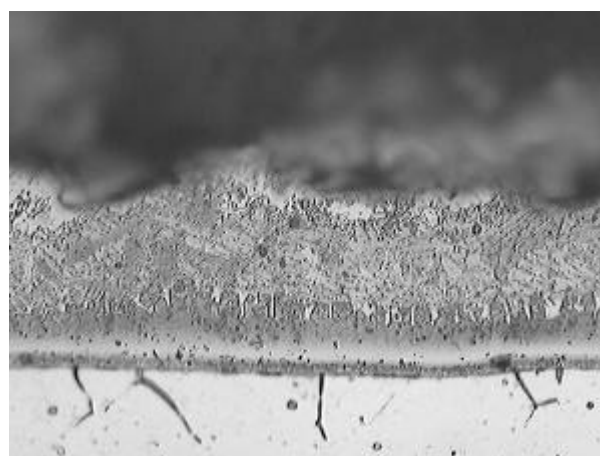
a) (200 X) Ácido Oxálico



b) (500 X) Ácido Oxálico



c) (200 X) Ácido Oxálico



d) (500 X) Ácido Oxálico

Figura 39: Aspecto metalográfico dos cps de aço inoxidável, aspergidos e refundidos manualmente

O processo de formação de intermetálicos nos aços inoxidáveis é complexo, pois envolve, além do ferro e alumínio, também o níquel e cromo. A análise dos intermetálicos formados levaria em conta a utilização de um diagrama quaternário de difícil entendimento e análise. Pelo aspecto das microestruturas da Figura 46, pode-se verificar que, além do substrato, levemente atacado pelo ácido oxálico e separado por uma linha contínua, existe também uma outra região superficial, onde haveria a formação dos intermetálicos, possivelmente do tipo Fe/Al/Ni/Cr. Comparando as microestruturas obtidas com a microestrutura do aço alonizado (Figura 16), verifica-se uma semelhança. Ao contrário do revestimento obtido por alonização, não existe uma linha escura homogênea no revestimento, mas sim uma camada irregular.

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A refusão foi realizada sobre um substrato de aço inoxidável AISI 304. Foram utilizadas amostras onde foi depositado alumínio com e sem preaquecimento. Assim como nas amostras de aço carbono, não houve diferença nos resultados que pudesse ser atribuída à utilização ou não deste procedimento durante o processo de deposição do alumínio. As Figuras 40 e 41 mostram a microestrutura obtida.

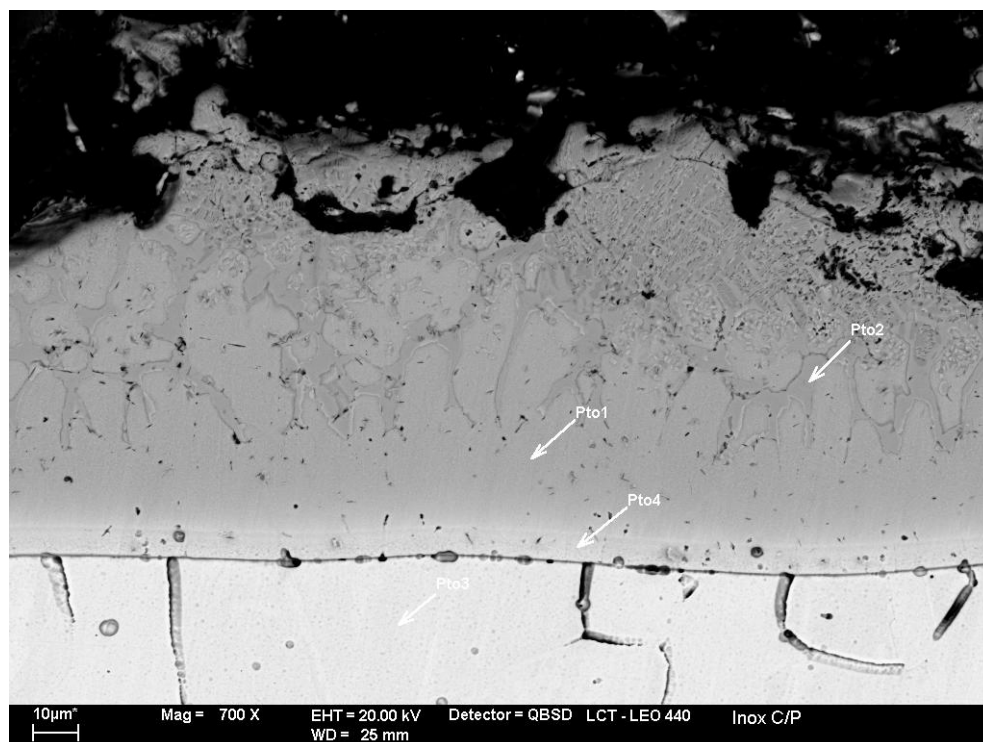


Figura 40: Imagem de elétrons retro-espalhados - refusão manual com preaquecimento

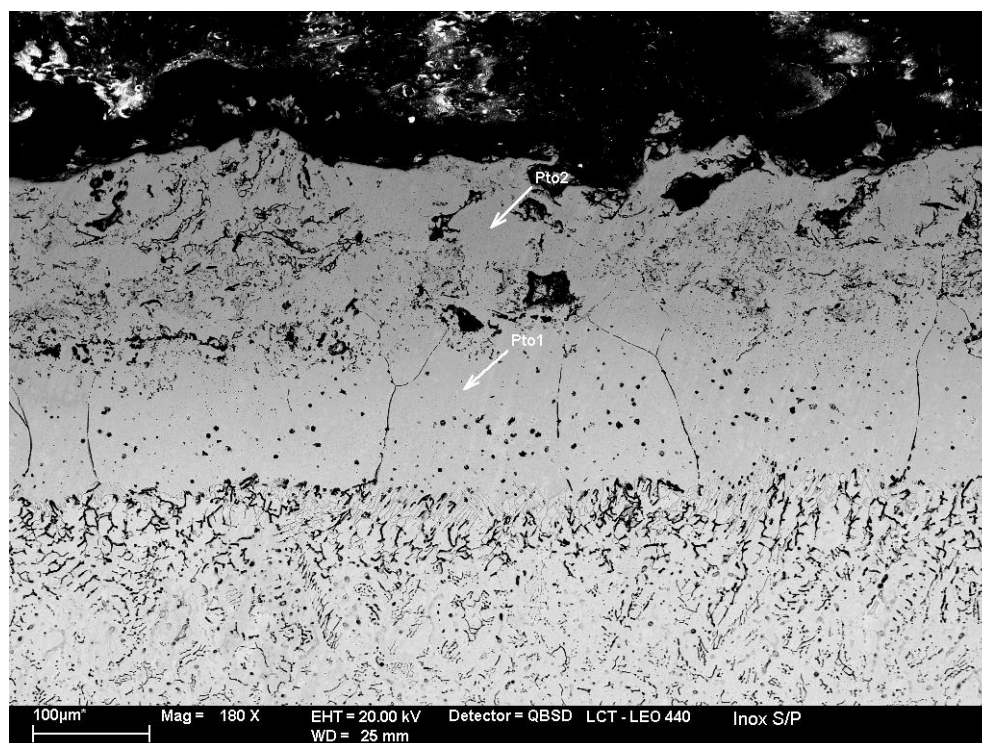


Figura 41: Imagem de elétrons retro-espalhados - refusão manual sem preaquecimento

Os intermetálicos formados são de difícil identificação, devido à difusão simultânea de Al, Fe, Ni e Cr, envolvendo o diagrama quaternário Al-Cr-Fe-Ni.

A Tabela 7 mostra a porcentagem dos elementos existentes em cada ponto analisado. Verifica-se que na região superficial, a porcentagem de Al existente é elevada, mas o alto teor de ferro presente indica que houve, além de difusão, aquecimento elevado do substrato.

Tabela 7: Resultado da análise por EDX nos pontos indicados nas figuras 40 e 41

	Al (%)	Fe (%)	Cr (%)	Ni (%)	Fe (%)	Cr (%)	Ni (%)
Inox C/P							
Pto 1	30,96	48,49	14,23	5,75	71,38	19,92	8,70
Pto 2	39,73	40,95	17,69	1,08	69,82	28,29	1,89
Pto 3 (matriz)	0,04	70,85	19,90	8,78	71,20	19,98	8,83
Pto 4	5,55	66,23	20,12	7,08	71,01	21,36	7,63
Inox S/P							
Pto 1	8,90	64,67	19,13	6,73	71,62	20,87	7,51
Pto 2	24,99	52,48	12,51	9,63	70,57	16,17	13,25

5.2.3 Microdureza Vickers

Para a determinação dos valores de microdureza para os corpos de prova de aço inoxidável utilizou-se também a microdureza Vickers com 0,1 Kg de carga. Os valores médios obtidos estão indicados na figura 42.

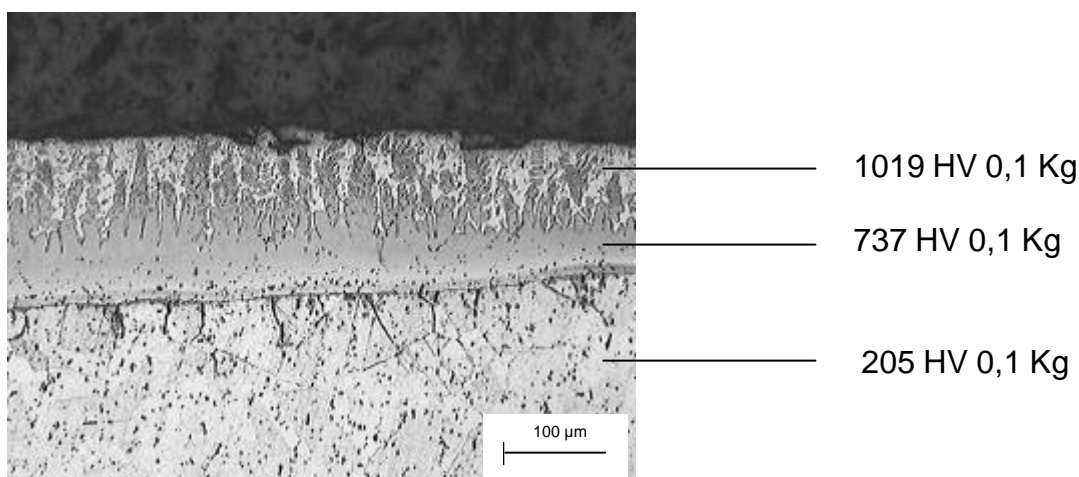


Figura 42: Valores de microdureza Vickers.

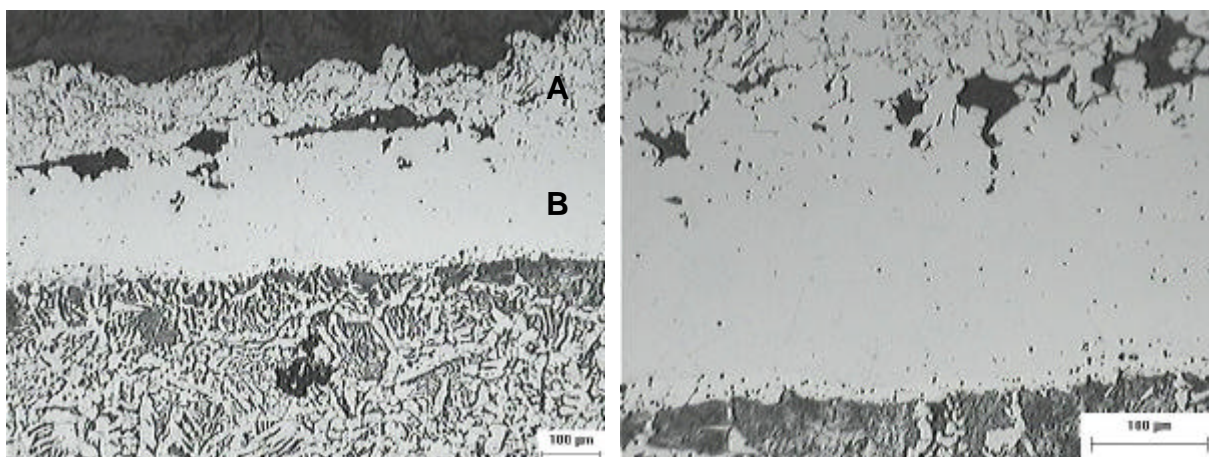
Percebe-se que existe uma clara diferença de dureza entre as três regiões ensaiadas. Na região mais superficial, onde a dureza foi mais elevada a porcentagem formada de elementos como o alumínio e cromo foi mais elevada. Na região de dureza intermediária, os elementos ferro e níquel obtiveram formação mais abundante. Este fato pode ser comprovado através da análise EDX realizada nas amostras e indicada nas Figuras 40 e 41 e Tabela 7. Os valores de dureza seriam um indicativo que em função de maiores teores de alumínio e cromo, a dureza obtida seria maior.

5.3 Refusão automatizada em substrato de aço Carbono

5.3.1 Microscopia ótica

A refusão por processo automatizado visa obter melhor controle de parâmetros como distância da pistola ao substrato e velocidade de refusão.

Na Figura 43, pode-se verificar o aspecto dos revestimentos obtidos por este processo sobre substrato de aço carbono.



a) (100X) Nital 2%

b) (200 X) Nital 2%

Figura 43: Revestimento de Fe/Al obtido por refusão automatizada em substrato de aço carbono

Observa-se uma grande semelhança das estruturas obtidas pela refusão manual, além das estruturas obtidas por alonização e por aluminização a fogo. Verifica-se que na microestrutura obtida por processo automatizado, a quantidade visual de poros e vazios é mais baixa, quando comparadas ao processo manual. A espessura média das camadas obtidas por refusão automática é de 350 μm . Existem duas camadas distintas visíveis em microscópio ótico. Em (A), estamos na presença de uma região com formação de óxidos, poros e vazios de aproximadamente 120 μm . A camada representada por (B), com aproximadamente 230 μm de espessura é homogênea e não apresenta poros, óxidos e vazios. A amostra refundida por processo automatizado apresentou maior espessura que a amostra refundida manualmente. A maior espessura de revestimento e maior homogeneidade, devem-se principalmente ao maior controle de parâmetros ditos acima, além de uma temperatura de refusão também mais homogênea. Para estas amostras utilizaram-se temperaturas de aproximadamente 1000 $^{\circ}\text{C}$, controladas através de termômetro infravermelho. A utilização de temperaturas mais elevadas,

acima da temperatura de fusão do alumínio e austenitização do aço resulta na obtenção de camadas mais espessas e homogêneas de revestimento, além de maior formação de intermetálicos. Neste caso, os intermetálicos formados são provavelmente diferentes. Devido à temperatura mais elevada, há difusão do ferro para o revestimento de alumínio, resultando assim em intermetálicos ricos em ferro, do tipo FeAl e Fe₃Al. Em função destas características, a dureza do revestimento tende a ser um pouco menos elevada, o que resulta em maior tenacidade e menor fragilidade do mesmo, sem alterar a resistência à corrosão, o que será demonstrado adiante.

5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras refundidas por processo automatizado foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura e as composições químicas dos elementos foram verificadas via análise EDS. Este tipo de análise, por ser semiquantitativa apresenta um erro que pode variar entre 4% e 5%, dependendo da quantidade de elementos presentes e da porcentagem dos mesmos. Além da composição química, a análise de perfil de microdureza também é um indicativo dos intermetálicos formados. Desta maneira, mesmo não sendo preciso, os valores das composições químicas indicados podem ser considerados representativos e confiáveis.

As Figuras 44 e 45 mostram as microestruturas obtidas via MEV.

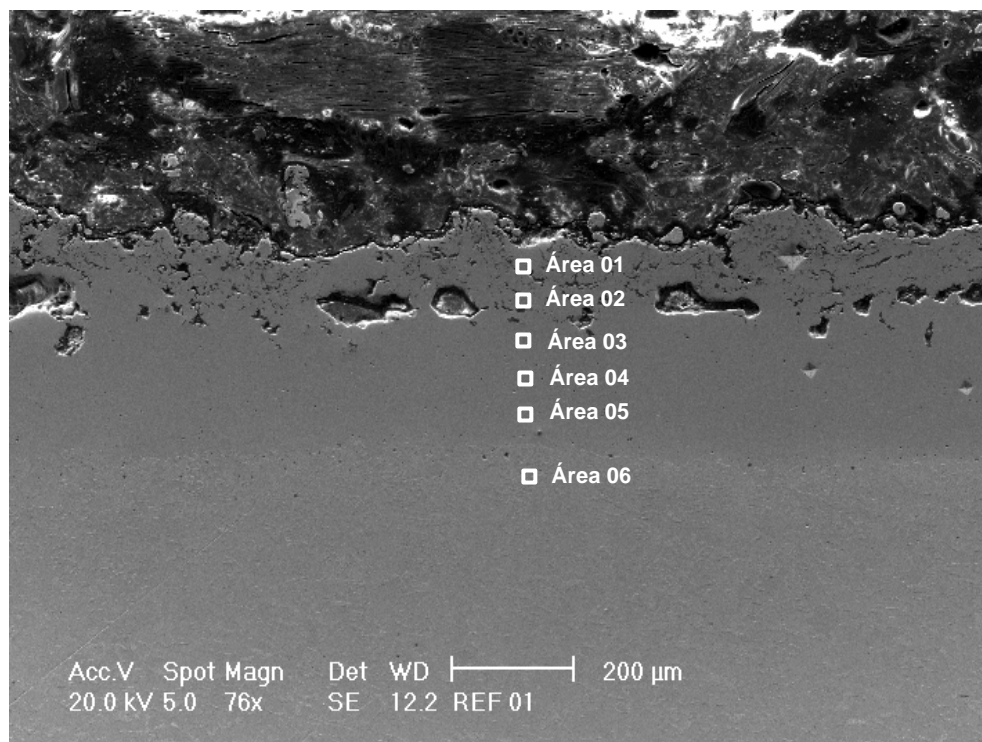


Figura 44: Microestrutura obtida via MEV – refusão automatizada em aço carbono

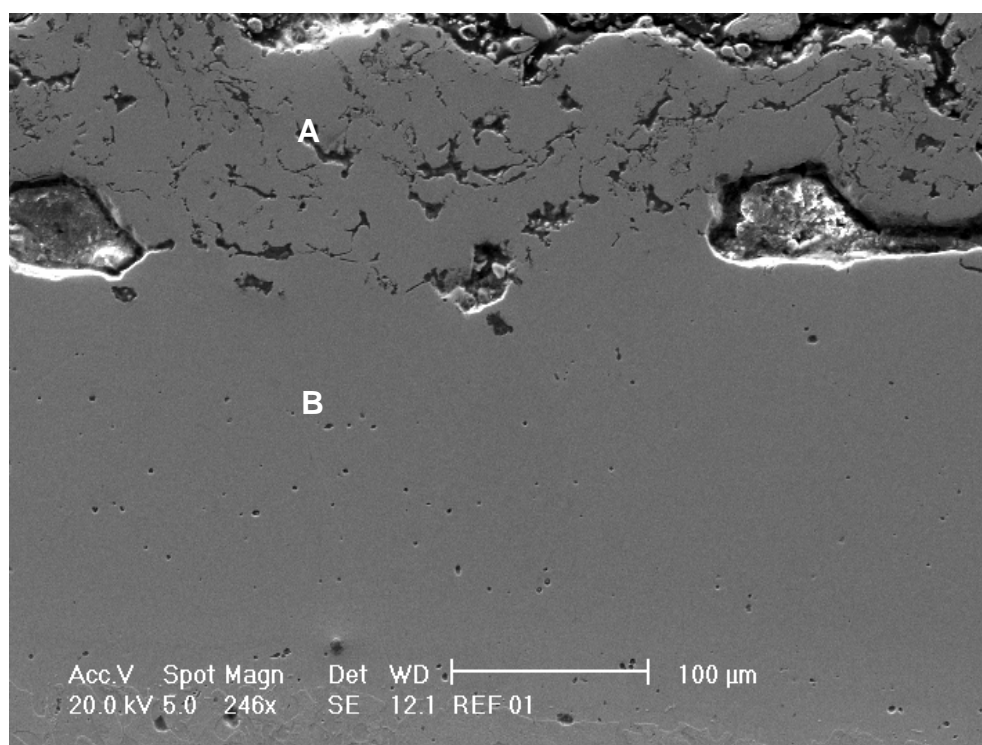


Figura 45: Microestrutura obtida via MEV – refusão automatizada

A análise da microestrutura, obtida por refusão automatizada, através de microscopia eletrônica de varredura indica a presença de duas regiões. A região

mais superficial (A), com aproximadamente 120 μm , que se apresenta com formação de óxidos, poros e vazios, e a região interna (B), com aproximadamente 230 μm sem a presença de óxidos vazios e poros, sendo que a formação de intermetálicos ocorre nas duas regiões.

Verifica-se que o processo de refusão automatizado resulta em uma camada mais homogênea, quando comparado ao processo manual. Isto se deve ao fato de o controle dos parâmetros ser muito mais eficiente.

A Tabela 8 indica porcentagem dos elementos obtida através de análise EDS nas áreas marcadas na Figura 58.

Tabela 8: Resultados da análise por EDS nos pontos indicados nas figuras 44 e 45

	Al (%)	Fe (%)	O (%)	Al (at%)	Fe (at%)	O (at%)	Al (at%)	Fe (at%)	Al/Fe	FASES
Área 1	29,08	70,92	—	45,91	54,09	—	45,91	54,09	0,85	FeAl
Área 2	26,73	73,27	—	43,03	56,97	—	43,03	56,97	0,75	FeAl+ Fe ₃ Al
Área 3	21,43	78,57	—	36,08	63,92	—	36,08	63,92	0,56	FeAl+ Fe ₃ Al
Área 4	16,24	83,76	—	28,64	71,36	—	28,64	71,36	0,40	FeAl+ Fe ₃ Al
Área 5	12,27	87,73	—	22,44	77,56	—	22,44	77,56	0,29	Fe ₃ Al
Área 6	—	100	—	—	100	—	—	100	—	Fe

A região correspondente a área 1, apesar de estar localizada onde há presença de óxidos e poros, indica a presença de muito pouco óxido na análise EDS, pois a área onde foi realizada a medição apresenta uma formação homogênea do revestimento. Nesta região existe aproximadamente 30% de alumínio em peso, sendo este um indicativo de formação de fase intermetálica do tipo FeAl. Nas demais áreas analisadas, a porcentagem de alumínio tende a diminuir até zero no substrato. Em função da diminuição da porcentagem de alumínio, há formação de outras fases intermetálicas no revestimento. Nas áreas 2, 3, e 4 existe a presença das fases FeAl e Fe₃Al, em função da porcentagem média dos elementos nestas áreas. Na área 5 haveria somente a formação de intermetálico do tipo Fe₃Al e na área 6 não haveria alumínio. Análises de microdureza Vickers mostradas mais adiante confirmam a presença destas fases. Os gráficos das análises EDS encontram-se em anexo.

5.3.3 Microdureza Vickers

Para obtenção do perfil de microdureza das amostras refundidas por processo automatizado, foi também utilizado indentador Vickers, mas a carga utilizada foi de 0,3 Kg. A figura 46 mostra o perfil de microdureza obtido.

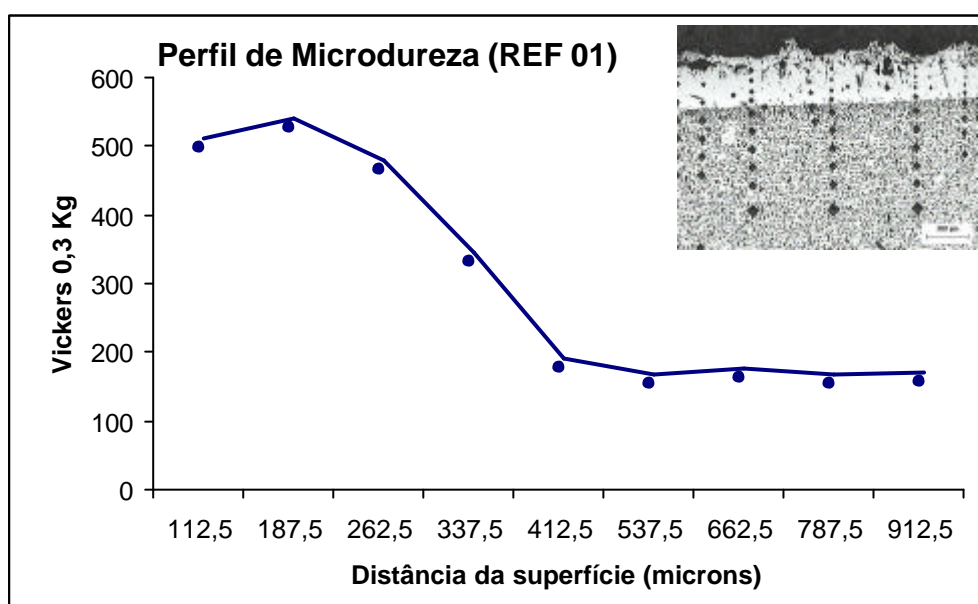


Figura 46: Perfil de microdureza – substrato de aço carbono refundido por processo automatizado

O perfil de microdureza obtido mostra que os valores são coerentes com a literatura (Tabela 4), e com os intermetálicos formados, identificados através de análise EDS. Na refusão, a formação de intermetálicos varia em direção ao substrato. Na superfície do revestimento, como têm-se maior porcentagem de alumínio, a dureza da camada difundida tende a ser mais elevada. Nesta região há formação de intermetálico FeAl. Próximo ao substrato, há uma diminuição dos valores de dureza, em função do tipo de intermetálico formado nesta região (Fe_3Al). No substrato, os valores obtidos são mais baixos que na camada refundida.

5.4 Tratamento térmico em forno

Segundo a literatura, através da realização de tratamento térmico em camadas aspergidas termicamente obtém-se a formação de intermetálicos Fe/Al. Com o objetivo de verificar a microestrutura das amostras e os intermetálicos formados, e comparar as microestruturas formadas com as refundidas, foram realizados tratamentos térmicos em amostras aspergidas com alumínio.

As condições de tratamento térmico foram estabelecidas visando a aproximação com as condições de tratamento obtidas na refusão.

Assim, foram selecionadas três condições diferentes de temperatura e duas de tempo de tratamento.

A temperatura de 700 °C foi escolhida inicialmente em função da proximidade com a temperatura de fusão do alumínio. Espera-se assim obter uma estrutura de intermetálicos Fe/Al rica em alumínio com alumínio puro na superfície.

Com tratamento a 900 °C, já não deve haver alumínio puro na superfície do revestimento, sendo que este deve ter difundido totalmente. Em função da proximidade com a temperatura de austenitização do aço, espera-se verificar alguma alteração com relação à difusão do alumínio e do ferro.

A 1100 °C espera-se verificar principalmente qual a relação de difusão do alumínio no ferro e do ferro no alumínio, em função da alta temperatura de tratamento.

As faixas de temperaturas em que a refusão foi realizada estariam compreendidas entre 900 ° e 1100 °C.

Com relação ao tempo de tratamento, este estaria relacionado principalmente com a taxa de difusão, que é função desta variável. Foram comparados os resultados obtidos por tratamento térmico com uma e três horas.

As Figuras mostram as microestruturas obtidas através das diversas condições de tratamento testadas.

5.4.1 Tratamento Térmico a 700 °C (3 horas)

5.4.1.1 Microscopia ótica

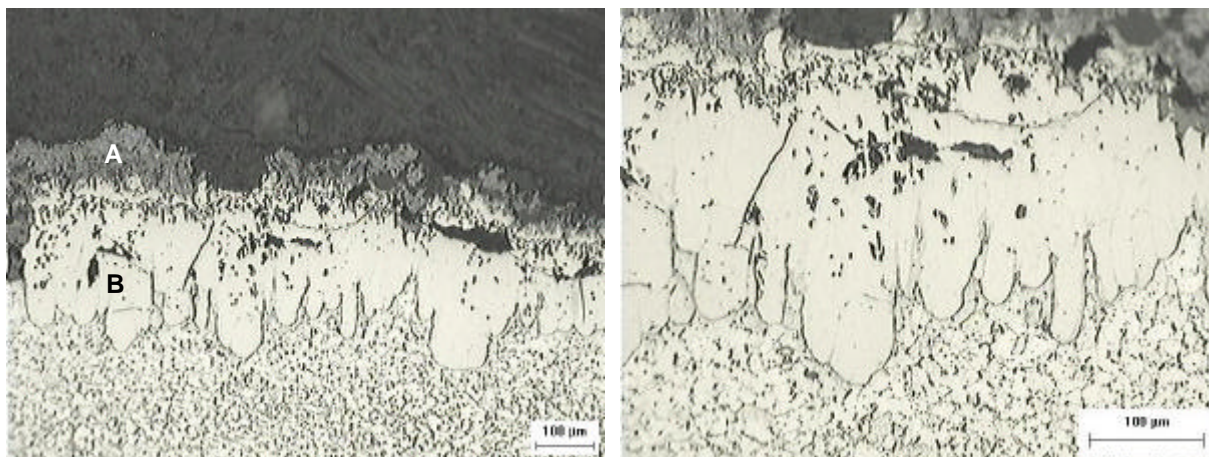


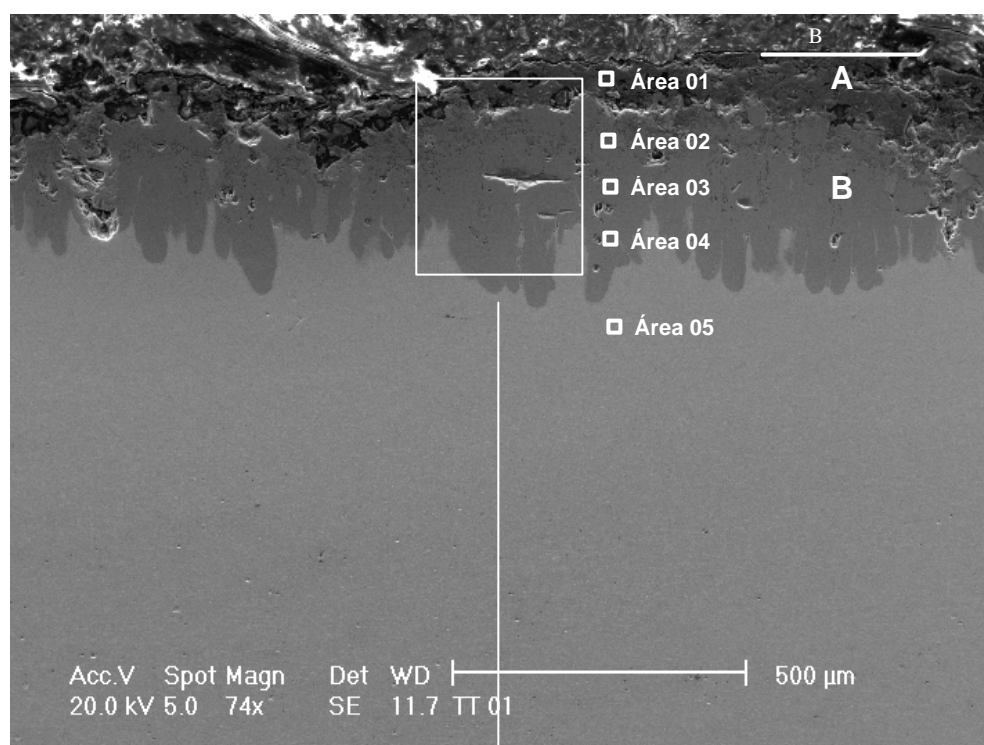
Figura 47: Microestrutura das amostras tratadas a 700°C durante 3 h. (TT 01)

Através da microestrutura de amostra tratada termicamente a 700 °C durante 3 horas (Figura 47), verifica-se a formação de uma estrutura semelhante àquela obtida por Kobayashi (2002), (Figura 20). Superficialmente teríamos somente alumínio e óxido de alumínio, remanescentes do processo de aspersão térmica (Figura 47 A). Entre o substrato e o revestimento de alumínio teríamos a formação de uma camada irregular de intermetálico Fe/Al, provavelmente do tipo Fe_2Al_5 , em função da estrutura tipo “tongue-like” da interface revestimento substrato (Figura 47 B).

A diferença principal entre o processo de aspersão e tratamento térmico posterior e o processo de aluminização a fogo e tratamento térmico posterior realizado por Kobayashi estaria relacionada com a quantidade de óxido existente no revestimento, menor no caso da aluminização a fogo. Como a atmosfera de tratamento térmico contém oxigênio e o próprio processo de aspersão térmica forma aproximadamente de 1 a 10% de óxido (processo a chama oxiacetilênica), tem-se a formação de óxido em várias regiões do revestimento. A concentração de óxido ocorreria principalmente na interface entre o alumínio superficial e o intermetálico

formado. A espessura média da camada de intermetálicos formada seria aproximadamente 200 μm (região clara B). A espessura média remanescente de alumínio é de aproximadamente 80 μm (região escura superficial A).

5.4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura



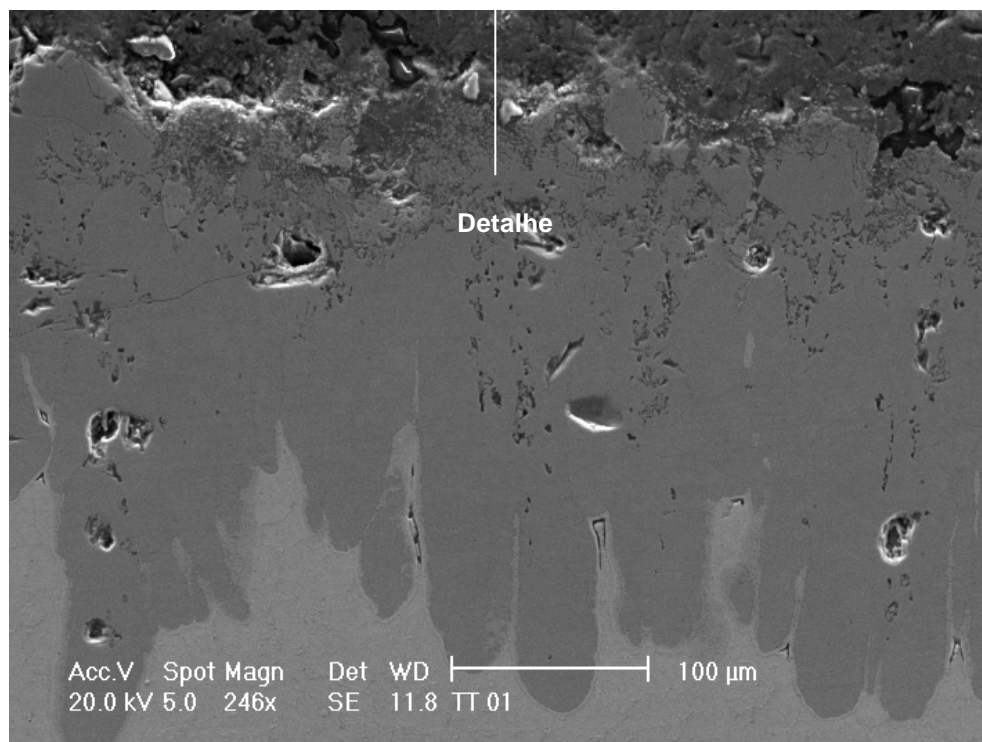


Figura 48: Microestruturas da amostra tratada termicamente a 700 °C obtida via MEV

A microestrutura da amostra obtida por tratamento térmico realizado a 700 °C e analisada por MEV, indica a presença de duas regiões (Figura 48). A região mais superficial (A) seria formada por alumínio, óxido e inclusões, cuja espessura varia ao longo do revestimento. A região (B) seria formada por intermetálicos ricos em alumínio, do tipo FeAl_3 e Fe_2Al_5 . A formação de intermetálicos ricos em alumínio estaria relacionada com a mais baixa energia de ativação destas fases, comparada aos intermetálicos ricos em ferro (Kobayashi, 2001 e Mehrer, et al., 1997). A espessura média da camada obtida por tratamento térmico foi de 300 μm , sendo que a interface substrato revestimento apresenta-se de forma irregular. A este tipo de formação irregular, descrita pela literatura com sendo “tongue like” ou em forma de língua estaria relacionado o tipo de intermetálico formado. Neste caso o Fe_2Al_5 , por ser esta a característica de formação desta fase. A irregularidade da camada estaria também relacionada com a temperatura de tratamento térmico. Abaixo da temperatura de austenitização do aço carbono, o que dificulta a difusão.

Para confirmar a formação dos intermetálicos, foi realizada análise pontual dos elementos no revestimento obtido por tratamento térmico. Cinco áreas foram

analisadas, nas regiões mostradas na Figura 48 e os resultados mostrados na tabela 9.

A área 1 corresponde a região onde o alumínio não difundiu, permanecendo alumínio remanescente do processo de aspersão térmica. Na área 2 a análise EDS acusou 59,27% de alumínio em peso. Segundo o diagrama Fe/Al (Figura 9), neste ponto haveria a formação de intermetálico do tipo FeAl_3 . Nas áreas 3 e 4 a porcentagem de alumínio presente na camada difundida foi de aproximadamente 54%, indicando nestas áreas a presença de intermetálico do tipo Fe_2Al_5 , confirmando assim a associação da forma da interface substrato /revestimento com o tipo de intermetálico formado. A área 5 foi marcada no substrato, sendo assim, não há presença de alumínio nesta região.

Tabela 9: Análises por EDS nos pontos indicados

	Al (%)	Fe (%)	O (%)	Al (at%)	Fe (at%)	O (at%)	Al (at%)	Fe (at%)	Al/Fe	FASES
Área 1	100	0	—	100	—	—	100	—	—	Al
Área 2	59,27	40,73	—	75,07	24,93	—	75,07	24,93	3,01	FeAl_3
Área 3	54,57	45,43	—	71,32	28,68	—	71,32	28,68	2,49	Fe_2Al_5
Área 4	54,08	45,92	—	70,91	29,09	—	70,91	29,09	2,43	Fe_2Al_5
Área 5	—	100	—	—	100	—	—	100	—	Fe

5.4.1.3 Microdureza Vickers

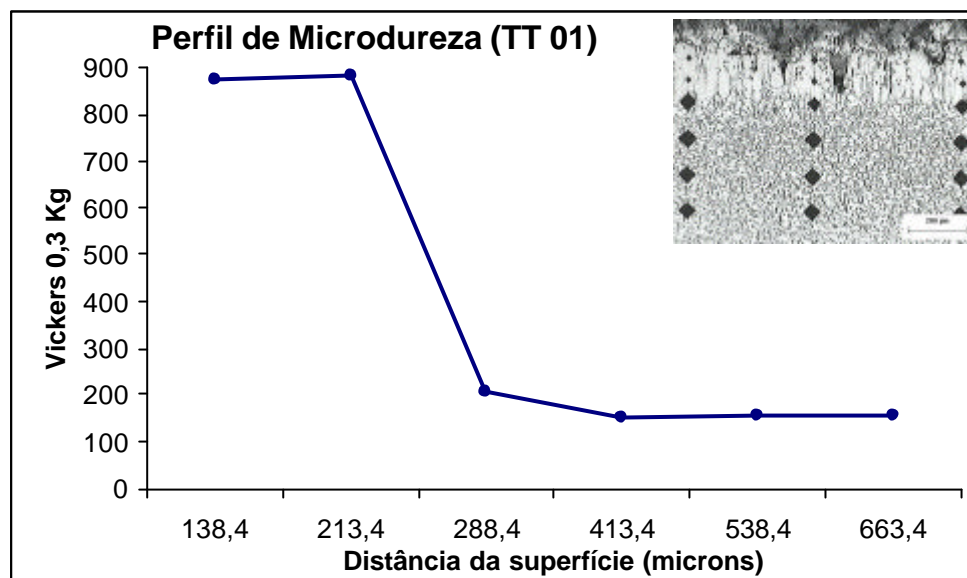
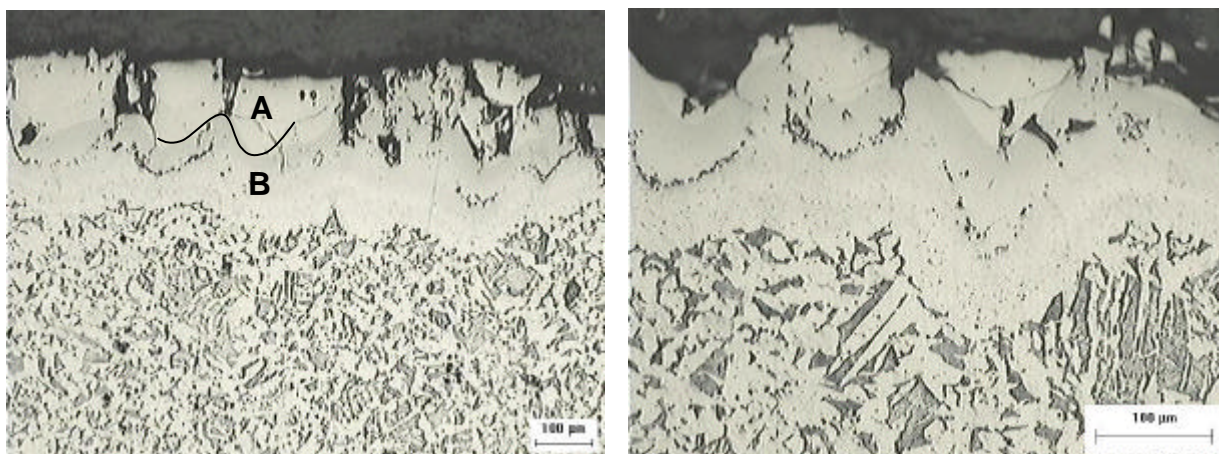


Figura 49: Perfil de microdureza – Amostra tratada termicamente a 700 °C durante 3 horas (TT 01)

Segundo a análise realizada através de EDS, na amostra TT 01 houve a formação de intermetálicos do tipo FeAl_3 e Fe_2Al_5 . Os valores de dureza indicados no perfil confirmam a existência destes intermetálicos, na faixa de HV900 (0,3 kg).

5.4.2 Tratamento Térmico a 900 °C (3 horas)

5.4.2.1 Microscopia ótica



a) (100X) Nital 2%

b) (200 X) Nital 2%

Figura 49: Microestrutura das amostras tratadas a 900°C durante 3 h (TT 02)

Através da análise da Figura 49, verifica-se que o tratamento térmico realizado a 900 °C durante 3 horas permitiu a difusão do alumínio para o substrato de aço carbono, sem permanecer na superfície alumínio. A camada formada, de aproximadamente 200 μm é irregular. Verifica-se que no revestimento há duas regiões: uma superficial, mais clara (A) e outra, mais próxima ao substrato (B). A diferença entre as duas regiões seria o tipo de intermetálico formado. Em (a) teríamos uma maior porcentagem de alumínio, favorecendo assim a formação de intermetálicos do tipo Fe_2Al_5 e FeAl_3 . Em (b) teríamos a formação de intermetálico do tipo FeAl . Na interface entre a e b existe uma camada fina de óxidos indicada pela seta. Este tipo de formação pode ser visto também nas amostras aluminizadas a fogo e tratadas termicamente (Figura 37), sendo que para estes casos, a camada de óxido formada seria na interface dos intermetálicos FeAl e Fe_3Al .

Esta análise deverá ser confirmada através dos ensaios de microdureza Vickers a serem demonstrados mais adiante.

5.4.2.2 Microdureza Vickers

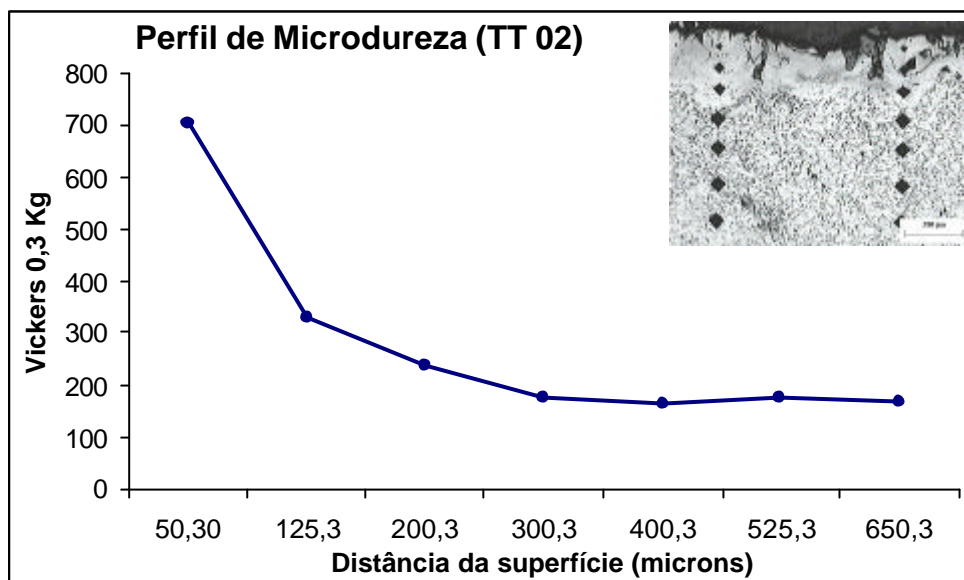


Figura 50: Perfil de microdureza – Amostra tratada termicamente a 900 °C durante 3 horas (TT 02)

Na amostra TT02 houve a formação de intermetálicos ricos em alumínio na superfície (Figura 49 A), e intermetálicos ricos em ferro (Figura 49 B). Esta análise é confirmada através do perfil de microdureza, onde se verifica a existência de uma região com maior dureza, referente aos intermetálicos do tipo Fe_2Al_5 e FeAl_3 e outra com valores mais baixos nas duas medições seguintes, referentes ao intermetálico FeAl . O substrato apresenta níveis mais baixos de dureza.

5.4.3 Tratamento Térmico a 1100 °C (3 horas)

5.4.3.1 Microscopia ótica

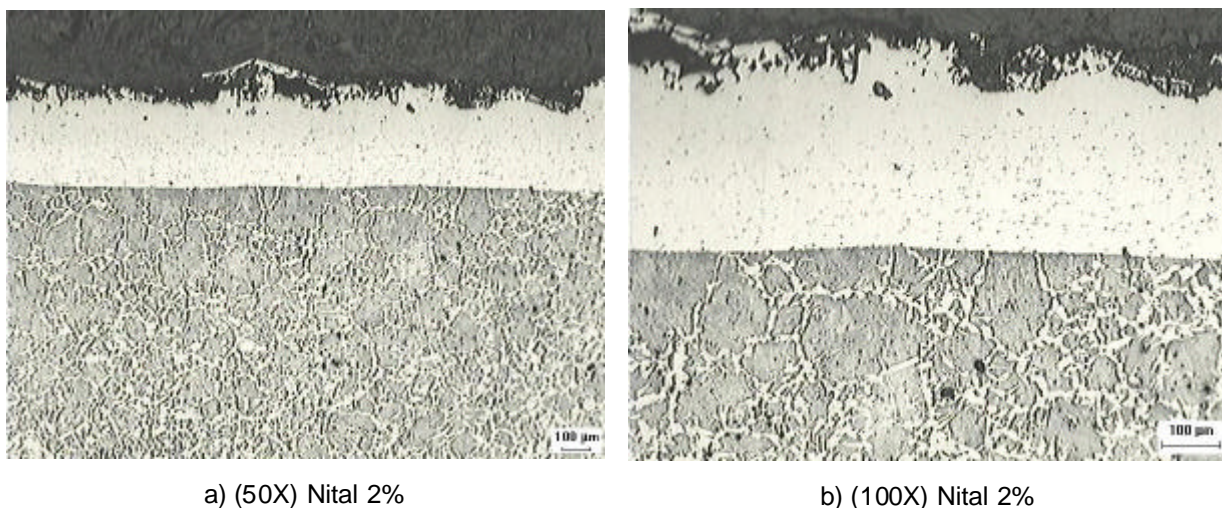


Figura 51: Microestrutura das amostras tratadas a 1100°C durante 3 h. (TT 03)

A microestrutura da amostra TT 03 é formada por uma camada homogênea, onde se verifica a ausência de poros e vazios. Devido à temperatura elevada e ao tempo de tratamento, houve uma homogeneização do revestimento, além de crescimento de grão do substrato, não verificado com muita intensidade nas amostras tratadas a temperaturas mais baixas, resultando na microestrutura mostrada acima. A espessura de camada obtida nestas condições de tratamento foi de aproximadamente 400 µm.

5.4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A figura 52 mostra o aspecto das amostras tratadas termicamente em forno a 1100 °C, durante 3 horas, obtidas através de microscópio eletrônico de varredura.

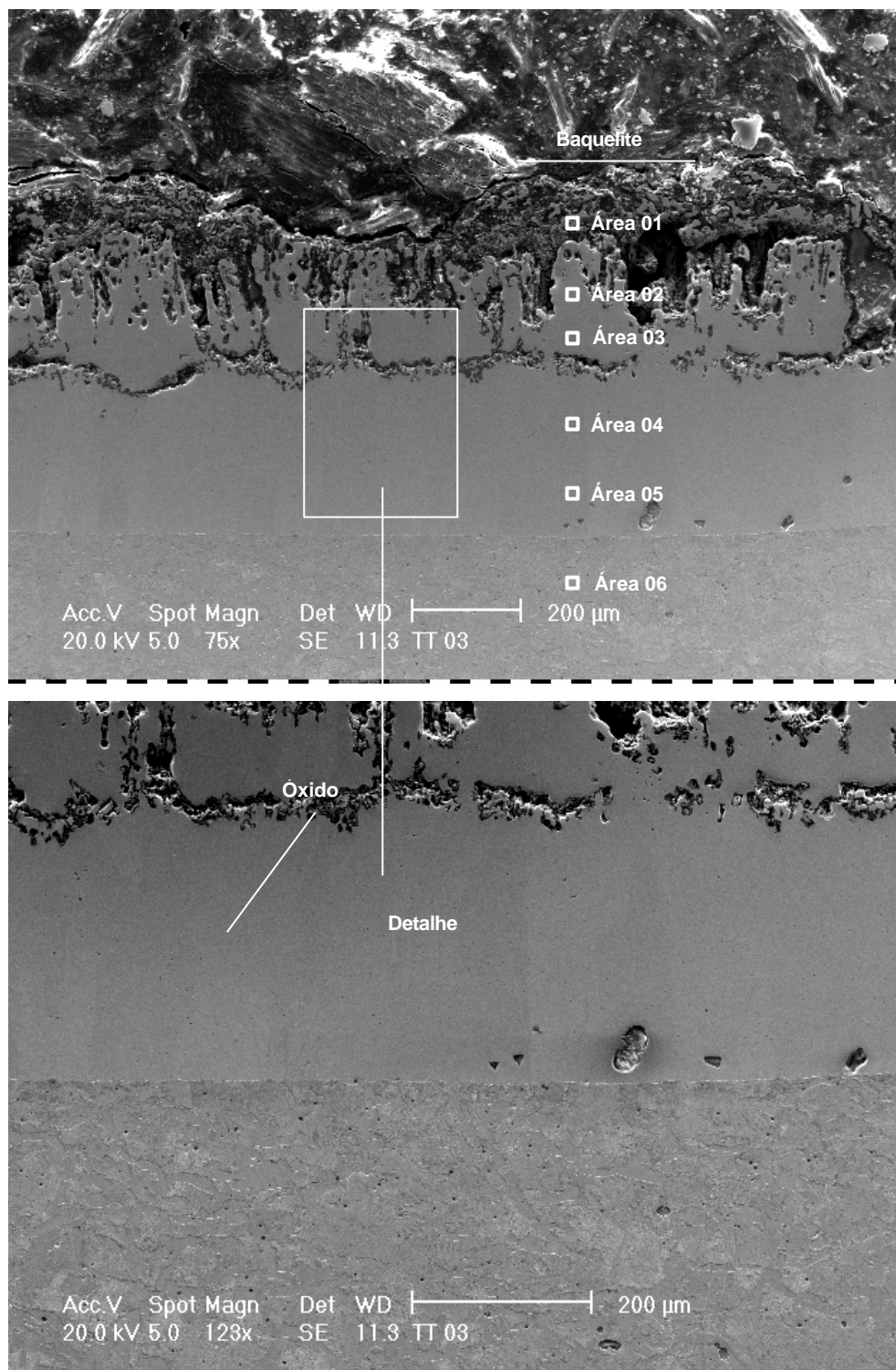


Figura 52: Microestruturas obtida via MEV – Tratamento a 1100 °C

A espessura média do revestimento foi 420 µm. Verifica-se a existência de uma linha a aproximadamente 1/3 (seta) do revestimento. A esta região estaria associada a presença de óxidos proveniente do processo de tratamento térmico e

remanescente do processo de aspersão. Com relação à forma da interface substrato/revestimento, há uma mudança de irregular a plana. Esta forma plana de interface, também verificada na amostra refundida por processo automatizado, estaria relacionada com a temperatura mais elevada e o tempo de tratamento térmico. Ainda comparando com a amostra refundida por processo automatizado, verifica-se uma grande semelhança no aspecto metalográfico das duas amostras, além da espessura média próxima. Como na amostra refundida, a temperatura de ensaio variou entre 900 ° e 1000 °C, a espessura da camada obtida nesta amostra tende a ser um pouco menor. Em função das temperaturas mais elevadas de ensaio, o tipo de intermetálico formado nesta amostra é provavelmente Fe₃Al. Esta análise pode ser confirmada através da verificação da tabela 10.

Tabela 10: Análises por EDS nos pontos indicados na figura 52

	Al (%)	Fe (%)	O (%)	Al (at%)	Fe (at%)	O (at%)	Al (at%)	Fe (at%)	Al/Fe	FASES
Área 1	48,60	35,44	12,11	53,36	18,80	22,43	—	—	—	—
Área 2	18,35	79,83	—	31,27	65,74	—	31,27	65,74	0,48	FeAl+Fe ₃ Al
Área 3	13,19	86,81	—	23,92	76,08	—	23,92	76,08	0,31	Fe ₃ Al
Área 4	10,44	89,56	—	19,43	80,57	—	19,43	80,57	0,24	Fe ₃ Al+aFe
Área 5	5,08	94,92	—	9,97	90,03	—	9,97	90,03	0,11	aFe
Área 6	—	100	—	—	100	—	—	100	—	—

Foram realizadas análises via EDS em 6 regiões diferentes.

Na área 1 marcada verificou-se a presença de alumínio, ferro, além de grande quantidade de óxido. Além destes elementos, foram detectados traços de silício, provenientes do processo de preparação da amostra. A presença de óxidos é confirmada através de Figura 52, onde se vê uma região irregular na superfície do revestimento. As análises 2 e 3 foram realizadas acima da linha de óxidos formada. A porcentagem de alumínio variou entre 18% e 13%. Os intermetálicos formados foram o FeAl e Fe₃Al, este provavelmente em maior quantidade. Nas áreas identificadas por 4 e 5 a porcentagem de alumínio variou entre 11% e 5%. Neste ponto houve a formação de uma faixa de intermetálico Fe₃Al e solução sólida de ferro α .

Através da análise EDS dos corpos de prova que sofreram tratamento térmico, deduz-se que a temperatura de tratamento térmico é a principal variante na

formação dos intermetálicos Fe/Al. Para temperaturas mais baixas formam-se intermetálicos ricos em alumínio do tipo FeAl_3 e Fe_2Al_5 . Para temperatura de tratamento mais elevada, são formados intermetálicos ricos em ferro, do tipo FeAl e Fe_3Al .

5.4.3.3 Microdureza Vickers

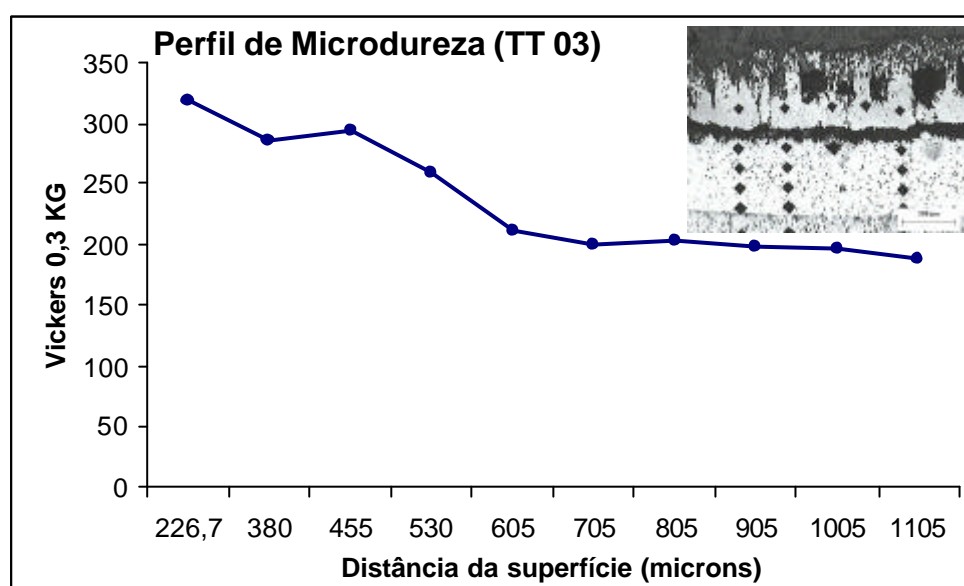
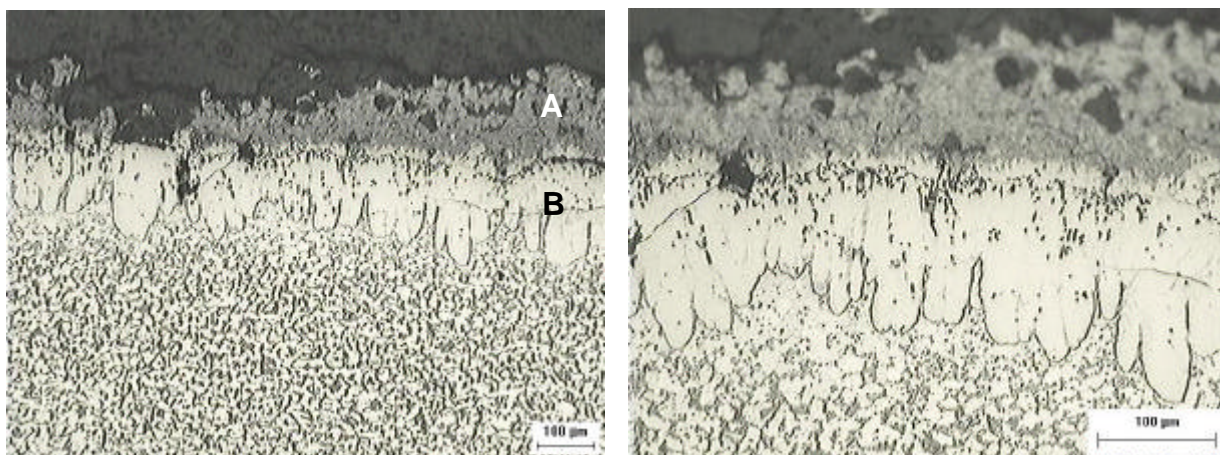


Figura 53: Perfil de microdureza – Amostra tratada termicamente a 1100 °C durante 3 horas (TT 03)

Nas amostras tratadas a temperaturas e tempos maiores, as camadas de revestimentos obtidos foram mais homogêneas. A amostra TT 03, tratada a 1100 °C durante 3 horas apresentou perfil de microdureza que confirma as fases formadas durante o ensaio. A análise EDS destacou a presença de intermetálico Fe_3Al e solução sólida αFe , cuja literatura indica valores entre HV250 e HV350. As medições iniciam-se em 226 μm , pois a região mais próxima à superfície ($e < 226 \mu\text{m}$), apresentam porosidades e vazios que dificultam a medição nestes pontos. Este fato pode ser verificado na microestrutura mostrada junto ao perfil de microdureza.

5.4.4 Tratamento Térmico a 700 °C (1 hora)

5.4.4.1 Microscopia ótica



a) (100X) Nital 2%

b) (200X) Nital 2%

Figura 54: Microestrutura das amostras tratadas a 700°C durante 1 h. (TT 04)

Como a difusão é uma condição dependente de temperatura e tempo, nas amostras tratadas termicamente durante uma hora, espera-se a formação de uma camada com menor espessura, quando comparada às amostras tratadas durante 3 horas. Verifica-se na amostra TT 04 acima (Figura 54), que a espessura média da camada intermetálica (B), é aproximadamente 170 μm . Nota-se que a espessura remanescente de alumínio depositado por aspersão térmica (A), também é da ordem de 170 μm . Assim como na amostra TT 01, existe uma grande quantidade de óxidos formada durante o processo de aspersão térmica e também durante o tratamento térmico. A concentração maior destes óxidos seria na interface alumínio - intermetálico. Com relação ao intermetálico formado, este seria provavelmente do tipo Fe_2Al_5 e FeAl_3 , assim como na amostra TT 01, tratada por 3 horas.

5.4.4.2 Microdureza Vickers

A amostra que sofreu tratamento térmico a 700 °C durante 1 hora apresentou resultados de dureza semelhantes aos obtidos pela amostra TT 01, tratada durante 3 horas. Os valores mais elevados de dureza confirmam a formação de intermetálicos ricos em alumínio do tipo Fe_2Al_5 e FeAl_3 . A diferença entre as duas amostras estaria relacionada principalmente com a espessura das camadas de difusão.

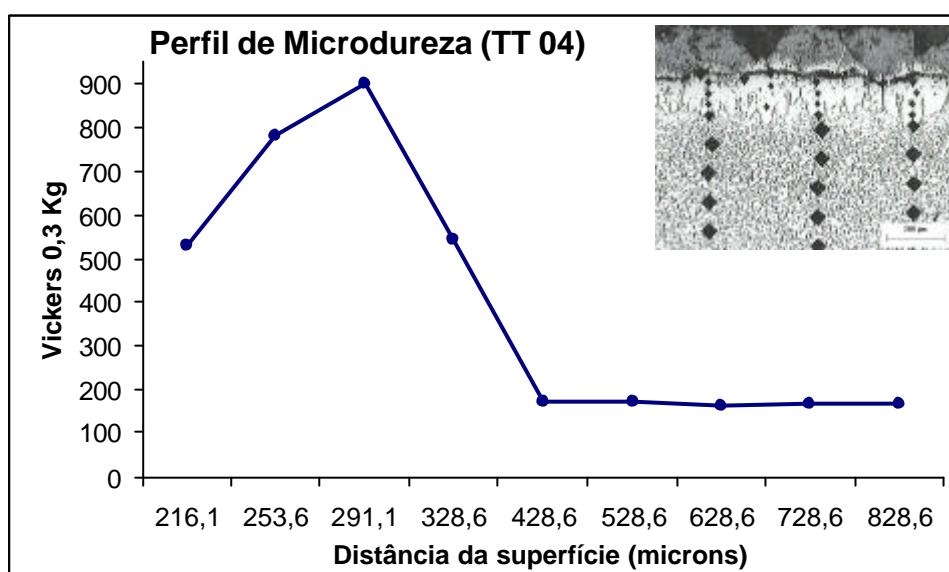
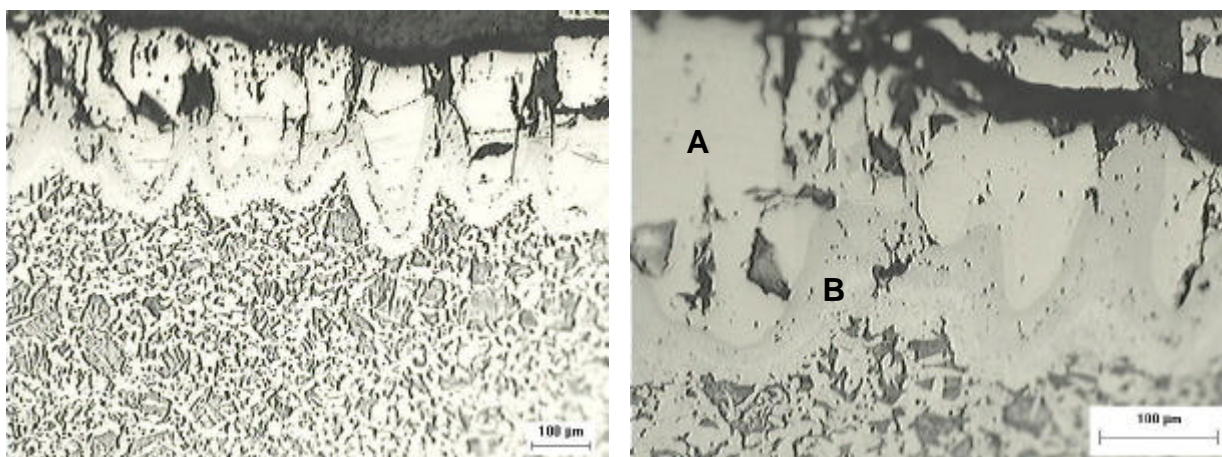


Figura 55: Perfil de microdureza – Amostra tratada termicamente a 700 °C durante 1 hora (TT 04)

Nesta amostra, o valor mais baixo da primeira indentação refere-se à região onde a mesma foi realizada. Esta amostra apresentou trinca na interface do revestimento de alumínio/substrato devido ao processo de preparação metalográfica. O valor mais baixo seria devido à deformação do identador neste ponto, causando assim diferença do valor medido para o real.

5.4.5 Tratamento Térmico a 900 °C (1 hora)

5.4.5.1 Microscopia ótica



a) (100X) Nital 2%

b) (200X) Nital 2%

Figura 56: Microestrutura das amostras tratadas a 900°C durante 1 h. (TT 05)

A microestrutura da amostra tratada a 900 °C durante uma hora é semelhante à amostra TT 02, tratada durante 3 horas. Com relação à diferença no tempo de tratamento térmico para estas amostras, verifica-se principalmente uma diferença na espessura das camadas (A) e (B) indicadas na Figura 56, sendo que para a amostra TT 05, a espessura de camada (B) é menor. Como na amostra TT 02, há provavelmente dois tipos de intermetálicos formados nesta condição de tratamento. Na região identificada por (A) (Figura 56) haveria a formação de intermetálico do tipo Fe_2Al_5 e FeAl_3 . Na região identificada por (B) há provavelmente a formação de intermetálicos FeAl e Fe_3Al , separadas as regiões por uma camada de óxido visível (pontos escuros).

5.4.5.2 Microdureza Vickers

Analogamente à amostra TT 04, a diferença da amostra TT 05 (tratada a uma hora), com a amostra TT 02 (tratada com 3 horas) está na espessura da camada de intermetálico formada. Neste caso a camada de intermetálicos ricos em alumínio do tipo Fe_2Al_5 e FeAl_3 (Figura 52 A), teria uma espessura maior que a camada formada na amostra TT 02, em função do menor tempo de tratamento. A camada de intermetálico FeAl seria então menos espessa.

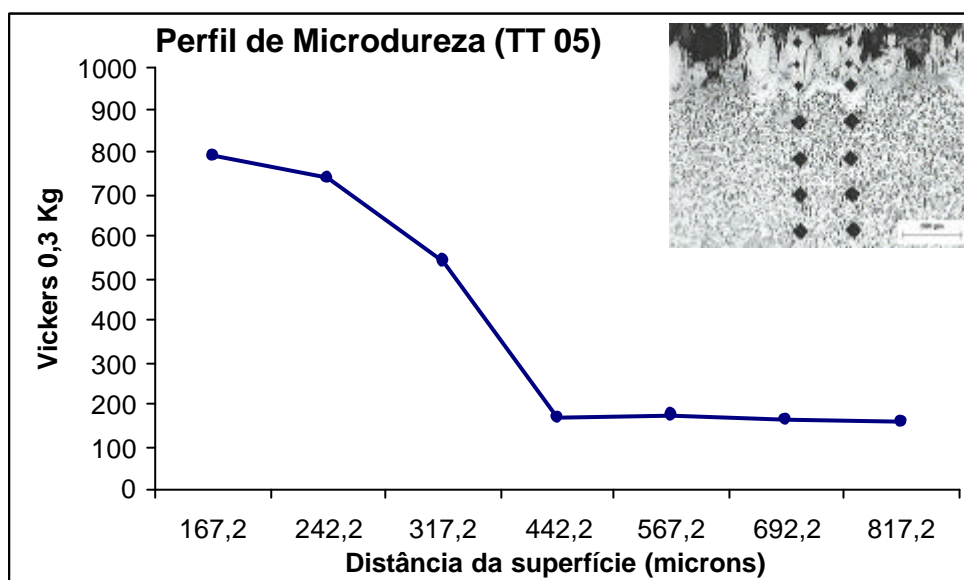


Figura 57: Perfil de microdureza – Amostra tratada termicamente a 900 °C durante 1 hora (TT 05)

5.4.6 Tratamento Térmico a 1100 °C (1 hora)

5.4.6.1 Microscopia ótica

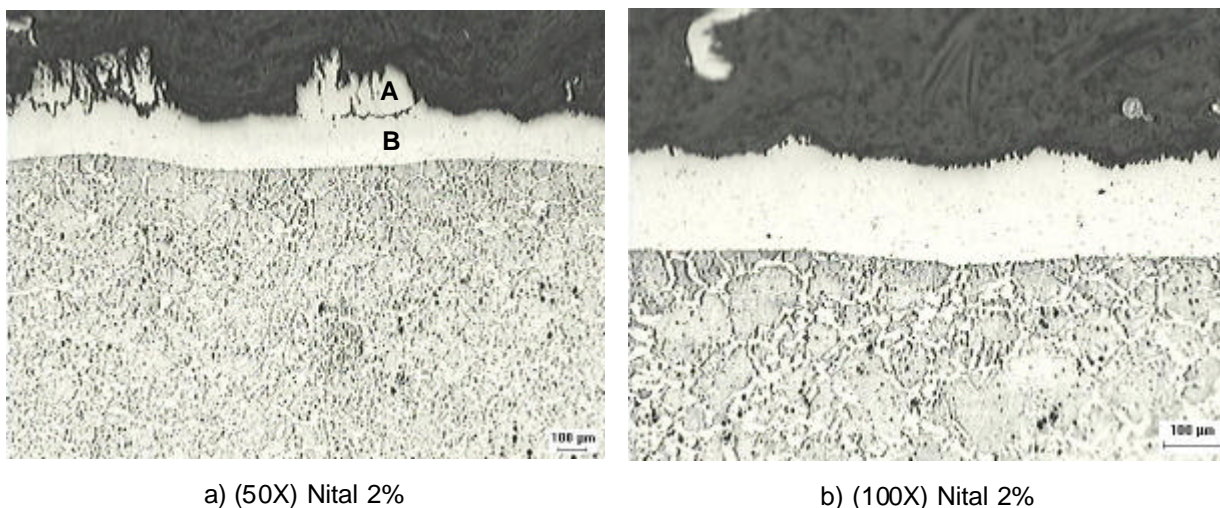


Figura 58: Microestrutura das amostras tratadas a 1100°C durante 1h. (TT 06)

A amostra TT 06 (Figura 58), foi tratada a temperatura elevada, com o objetivo de verificar a microestrutura resultante. Verifica-se no substrato de aço carbono um crescimento de grãos, não verificado nas amostras tratadas a temperaturas mais baixas. Este mesmo crescimento foi verificado nos corpos de prova refundidos. Com relação ao revestimento, verifica-se que a interface com o substrato é plana, ao contrario dos revestimentos obtidos às temperaturas mais baixas, que seguem a formação estrutural do intermetálico Fe_2Al_5 . Em função da temperatura de tratamento, o tipo de intermetálico formado seria o FeAl e o Fe_3Al . A camada obtida apresenta a formação de óxido em alguns pontos da superfície do revestimento. A espessura obtida foi de aproximadamente 340 μm . Verifica-se através da Figura 58 que há uma região superior (A) que aparece somente em alguns pontos do revestimento. Nesta região ocorreu trinca e deslocamento do revestimento. Este deslocamento estaria relacionado com a preparação da amostra. Durante o corte, o contato com o disco de corte teria arrancado a camada superior. Esta região onde ocorreu o deslocamento seria provavelmente a interface do revestimento de alumínio por aspersão térmica e o substrato de aço, antes da realização do tratamento térmico.

5.4.6.2 Microdureza Vickers

O tratamento térmico a 1100 °C durante uma hora permitiu a formação de uma camada homogênea de intermetálicos, mas com menor espessura, comparado ao tratamento realizado durante 3 horas. Com relação aos valores de microdureza obtidos, estes são um pouco mais elevados. Neste caso, o menor tempo de tratamento foi também responsável pela formação de intermetálicos diferentes na camada formada. Enquanto que na amostra tratada por 3 horas formaram-se principalmente intermetálicos do tipo Fe_3Al e $\alpha(\text{Fe})$, na amostra TT 06 tratada durante 1 hora, houve também a formação de intermetálicos do tipo FeAl . Este fato pode ser comprovado através dos valores de dureza obtidos que indicariam a formação descrita.

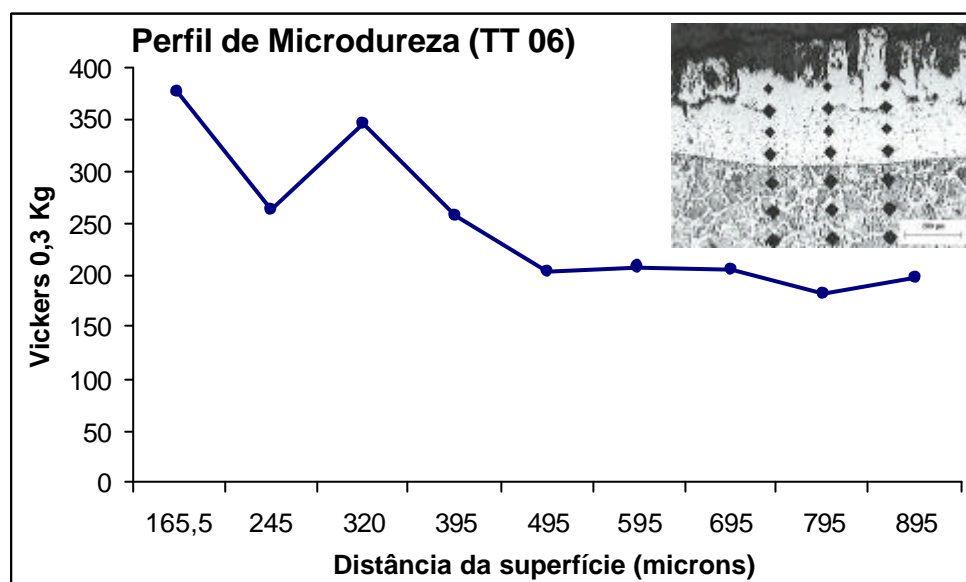


Figura 59: Perfil de microdureza – Amostra tratada termicamente a 1100 °C durante 1 hora (TT 06)

Na amostra TT 06 o baixo valor de dureza identificado na segunda indentação, refere-se ao local onde esta foi realizada. A indentação foi feita na linha onde houve a formação de óxidos e alguns poros, sendo responsável pelo valor mais baixo da dureza.

Portanto, de acordo a dados da literatura e os resultados desta pesquisa pode-se afirmar a existência de intermetálicos do tipo FeAl_3 , Fe_2Al_5 , FeAl , Fe_3Al , que

variam em formação conforme o tipo de tratamento pós aspersão realizado, temperatura, tempo e condição de realização.

5.5 Ensaio em câmara de névoa salina

Para verificar a resistência à corrosão dos corpos de prova revestidos com alumínio e posterior refusão, em atmosfera salina, foi realizado ensaio em câmara de nevoa salina (Salt Spray) nas amostras de aço carbono refundidas por processo automatizado. A Figura abaixo mostra o aspecto da amostra após 720 horas de ensaio e já cortada para preparação metalográfica.



Figura 60: Aspecto da amostra de aço carbono refundida automaticamente após ensaio Salt Spray

Verifica-se que há presença de oxidação vermelha na superfície do revestimento. A formação de oxidação vermelha estaria relacionada com a presença de ferro na superfície da amostra. Existe também presença de óxido e poros nas camadas mais externas do revestimento, facilitando assim a permeabilidade do sal e promovendo a formação de oxidação vermelha na amostra.

Na amostra ensaiada realizou-se ensaio através de microscopia ótica, eletrônica de varredura e microdureza vickers, com o objetivo de verificar a microestrutura formada e comparar com as amostras que não foram ensaiadas.

5.5.1 Microscopia Ótica

As microestruturas da Figura 61 mostram o aspecto do revestimento depois de submetido ao ensaio em câmara de névoa salina.

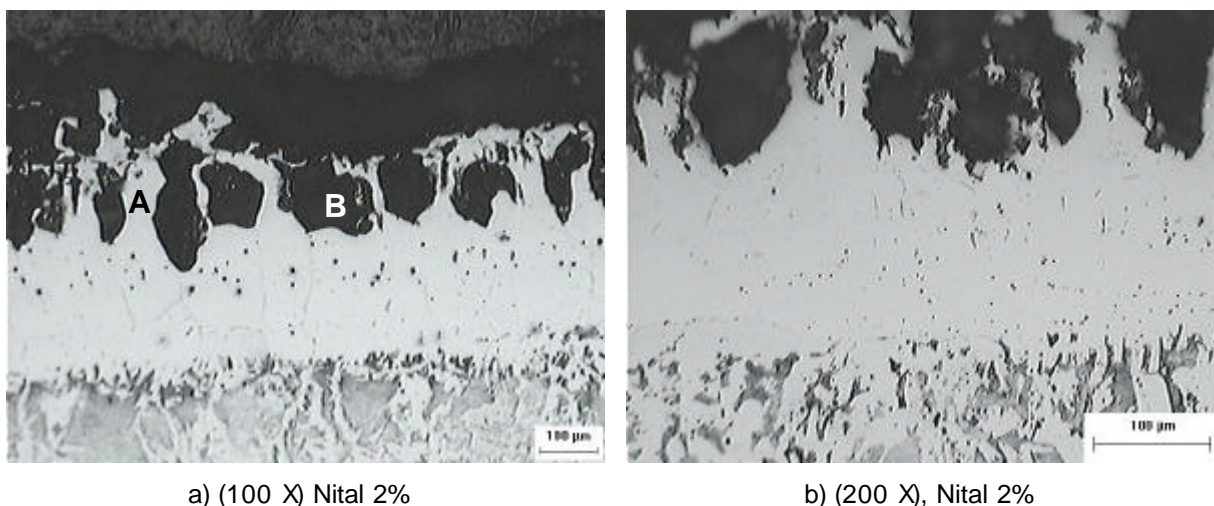
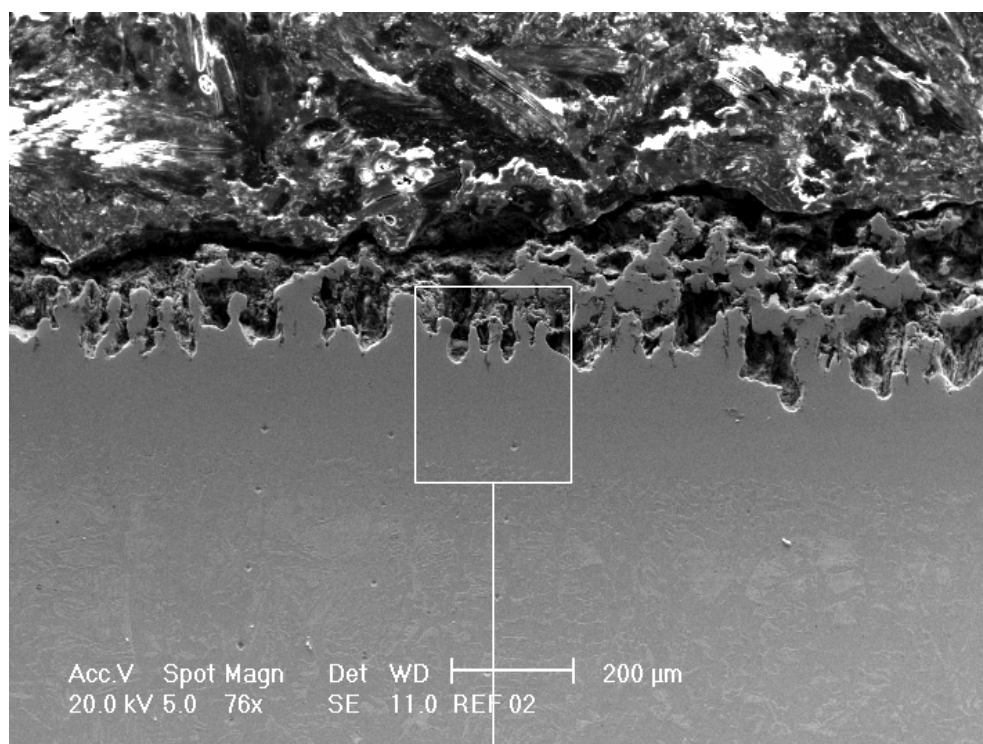


Figura 61: Microestrutura da amostra de aço carbono refundida após ensaio de Salt Spray

Comparada com a amostra refundida por processo automatizado (Figura 43), verifica-se que houve uma diminuição de espessura no revestimento. Este dado pode ser verificado através da análise da espessura remanescente do revestimento. Na amostra refundida por processo automatizado, a espessura média obtida foi de 350 μm . Na amostra ensaiada, verifica-se que em alguns pontos (A), a espessura média foi mantida. Em (B), houve corrosão, acarretando assim na diminuição da espessura média da camada obtida por refusão. Nestes pontos a espessura média permaneceu na ordem de 200 μm . Através da análise de microestrutura obtida por refusão automatizada, verifica-se que a região superficial da amostra (aproximadamente 150 μm), não é homogênea, existindo uma grande quantidade de poros, vazios e óxidos. Como nesta região existem caminhos preferenciais para a permeação do sal, o processo corrosivo é acelerado. A corrosão cessa a partir no momento em que há formação de uma camada homogênea de intermetálicos, impedindo assim que haja propagação deste sal. Na região marcada por (B) houve o arrancamento dos produtos de corrosão.

5.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para identificação das fases presentes na amostra refundida ensaiada em câmara Salt Spray, foi realizada análise via microscópio eletrônico de varredura. Foram determinadas 6 áreas no revestimento e substrato para determinação da composição química através de análise semiquantitativa via EDS. Os resultados podem ser vistos na figura 62.



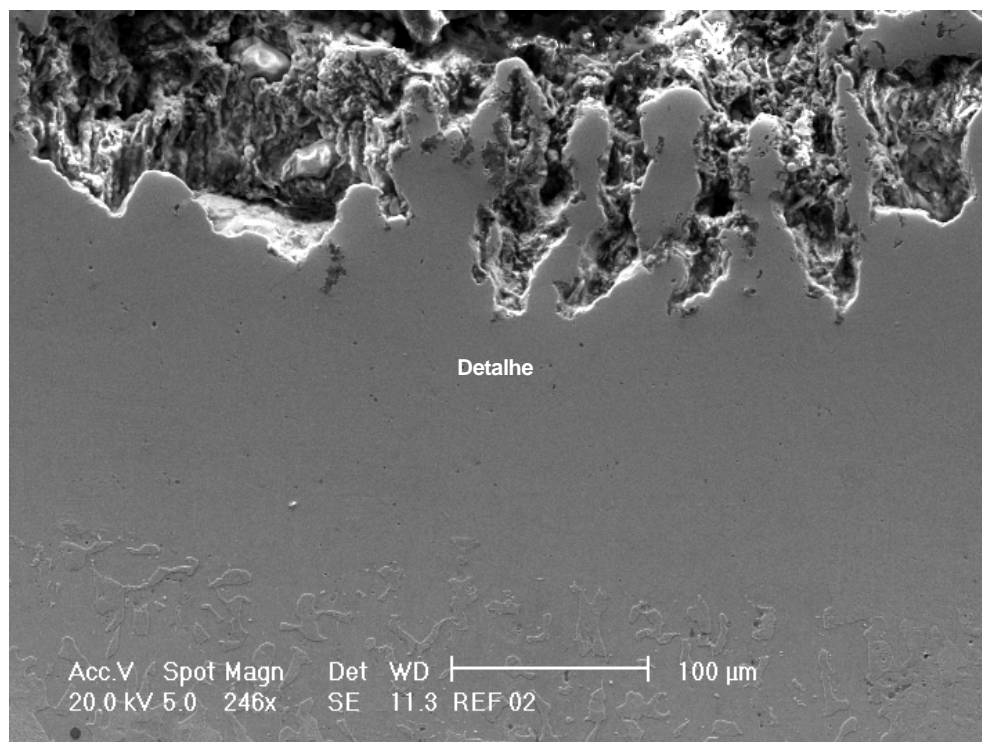


Figura 62: Microestrutura obtida via MEV das amostras refundidas e ensaiadas em câmara Salt Spray

As microestruturas verificadas via MEV confirmam as análises obtidas através de microscopia ótica. O caminho preferencial para formação dos produtos de corrosão foram as regiões que apresentam óxidos, poros e vazios. A propagação dos produtos de corrosão deu-se de forma homogênea, sendo que a espessura remanescente é aproximadamente a mesma em toda extensão do revestimento, verificada através da seção transversal.

A Tabela 11 indica a porcentagem dos elementos em cada uma das áreas do revestimento analisadas.

Tabela 11: Análises por EDS nos pontos indicados

	Al (%)	Fe (%)	O (%)	Al (at%)	Fe (at%)	O (at%)	Al (at%)	Fe (at%)	Al/Fe	FASES
Área 1	29,94	55,78	12,22	37,44	33,69	25,76	—	—	—	
Área 2	23,18	76,82	—	38,44	61,56	—	38,44	61,56	0,62	FeAl+Fe ₃ Al
Área 3	16,52	83,48	—	29,06	70,94	—	29,06	70,94	0,41	FeAl+Fe ₃ Al
Área 4	10,35	89,65	—	19,29	80,71	—	19,29	80,71	0,24	Fe ₃ Al
Área 5	5,95	94,05	—	11,57	88,43	—	11,57	88,43	0,13	αFe
Área 6	0,87	99,13	—	1,78	98,22	—	1,78	98,22	0,02	Fe

A região correspondente à área 1 indica a presença de aproximadamente 12% de óxido. Nesta região existem também poros e vazios. Nestas regiões não há proteção contra a corrosão e ocorre a permeação do fluido pulverizado na superfície da peça. No ponto correspondente à área 2 até 6 não existem indícios de que tenha havido permeação de solução salina. As porcentagens de alumínio e ferro nas áreas 2 e 3 indicam a formação de intermetálicos do tipo FeAl e Fe₃Al. A formação destes intermetálicos estaria relacionada com a temperatura de refusão das amostras. Nas áreas compreendidas entre 4 e 5 não há formação de intermetálicos Fe/Al. Segundo o diagrama Fe/Al, abaixo de 12,8% de alumínio há somente a formação de solução sólida. Segundo Glasbrenner et al. (1998), mesmo com porcentagens de alumínio abaixo do limite de formação de intermetálicos, existe a proteção contra a corrosão nestes aços.

Da análise dos resultados descritos acima, pode-se afirmar que os intermetálicos Fe/Al obtidos através de aspersão térmica e posterior tratamento de refusão, formaram uma barreira protetora, impedindo assim que o substrato fosse atingido e corroído.

6 CONCLUSÕES

A formação de intermetálicos do tipo Fe/Al através de aspersão térmica por chama oxiacetilênica e posterior tratamento térmico por refusão e em forno foi estudada.

Análises microestruturais através de microscopia ótica, eletrônica de varreduras, análise EDX e EDS e perfil de microdureza e ensaio salt spray das amostras refundidas e tratadas em forno foram realizadas.

Com base nos resultados observados nestas análises pode-se chegar às seguintes conclusões:

- **Refusão manual em substrato de aço carbono**
 - Através de análise por microscopia ótica das amostras de substrato de aço carbono que sofreram refusão manual, verificou-se através da morfologia dos revestimentos, análise dos elementos e microdureza, que houve difusão de alumínio no substrato de aço carbono, difusão de ferro no revestimento de alumínio e conseqüente formação de intermetálicos do Tipo Fe/Al.
 - As análises microestruturais por microscopia eletrônica de varredura confirmaram a homogeneidade das camadas de intermetálicos formadas através da refusão manual em substrato de aço carbono.
 - Nas amostras revestidas por processo manual houve a formação na superfície de intermetálicos ricos em alumínio do tipo FeAl_2 . Nas camadas intermediárias e próximas ao substrato houve a formação de intermetálicos ricos ferro do tipo FeAl e Fe_3Al .
 - Os resultados das análises de microdureza a formação de camadas contínuas de intermetálicos do tipo Fe/Al.

- **Refusão manual em substrato de aço inoxidável**

- As análises microestruturais das amostras refundidas em substrato de aço inoxidável indicaram a formação de intermetálicos do tipo Fe/Cr/Al/Ni
- Através de análises EDX das amostras ensaiadas comprovou-se a formação das camadas intermetálicas nos revestimentos depositados em função das porcentagens de Fe/Cr/Al/Ni nos diversos pontos analisados.
- Nas amostras de aço inoxidável, na superfície formaram-se principalmente intermetálicos ricos em alumínio e níquel e próximo ao substrato formaram-se intermetálicos ricos em ferro e cromo.
- Análises de microdureza indicaram valores elevados de dureza, tanto para intermetálicos Al/Ni, formados na camada mais superficial, como Fe/Cr, formados nas camadas mais internas.

- **Refusão automatizada em substrato de aço carbono**

- Amostras refundidas por processo automatizado apresentaram uma maior região de refusão do revestimento e menor porosidade e vazios, devido ao maior controle dos parâmetros de refusão, quando comparadas às amostras que sofreram refusão manual
- Nas amostras refundidas por processo automatizado verificou-se de forma homogênea a formação de intermetálicos do tipo FeAl e Fe₃Al em toda camada formada
- As análises de microdureza realizadas nas amostras ensaiadas confirmaram a formação dos intermetálicos descritos acima. Para as fases formadas, os valores de microdureza variaram entre HV 250 e HV350.
- A amostra refundida por processo automatizado apresentou excelente resistência à corrosão em ambiente salino.

- Houve a formação de oxidação vermelha na superfície do revestimento em função do ferro presente na superfície e da existência de poros, óxidos e vazios nas camadas superficiais, mas sem prejuízo à característica de barreira proporcionada pelo intermetálico Fe/Al.
- Houve perda de massa localizada na superfície do revestimento até a região onde havia presença de ferro, formação de poros e vazios. Na região homogênea, não houve perda da massa.

- **Tratamento térmico em forno**

- Nas amostras onde foi realizado tratamento térmico em forno, análises por microscopia ótica indicaram que a temperatura mais baixa de tratamento não permitiu que todo o alumínio difundisse, permanecendo alumínio na superfície do corpo de prova.
- Nas amostras tratadas a temperatura intermediária houve a formação de duas camadas visíveis. A este fato estaria relacionada formação de diferentes tipos de intermetálicos. Com relação à interface substrato/revestimento, houve uma suavização da estrutura tipo “tongue-like”, em função da formação de diferentes tipos de intermetálicos.
- As amostras tratadas a elevadas temperaturas obtiveram camadas homogêneas e praticamente sem poros, óxidos e vazios. A interface substrato/revestimento apresentou-se na forma plana.
- Análises via MEV indicaram que nas amostras tratadas termicamente em forno a 700 °C formaram-se exclusivamente intermetálicos ricos em alumínio do tipo FeAl_2 e Fe_2Al_5 .
- A 900 °C de tratamento houve a formação de duas camadas distintas de intermetálicos. A camada mais superficial do revestimento apresentou formação de intermetálico do tipo Fe_2Al_5 e a camada próxima ao substrato apresentou formação de intermetálico do tipo FeAl. A diferença nas camadas é visível em microscópio ótico.

- Nas amostras em foram realizados tratamentos a 1100 °C houve a formação de intermetálicos ricos em ferro.
- Com relação à espessura do revestimento formado, amostras tratadas durante 3 horas obtiveram espessuras de difusão maiores que as amostras tratadas durante uma hora.
- Com relação aos valores de microdureza das diversas condições ensaiadas, obteve-se uma grande variação em função do tipo de intermetálico formado. Intermetálicos ricos em alumínio apresentaram valores de dureza da ordem de HV900 (0,3 kg). Intermetálicos ricos em ferro apresentaram valores de dureza da ordem de HV 350 (0,3 kg).

Finalmente, podemos concluir que:

- É viável aplicar a refusão em aços revestidos com alumínio com objetivo de obter estruturas semelhantes ao do aço alonizado e processo de difusão em ambiente controlado.
- O processo de tratamento térmico por refusão e em forno pós aspersão térmica em substratos de aço carbono e aço inoxidável austenítico consegue provocar o desenvolvimento de fases intermetálicas Al-Fe e Al-Fe-Ni-Cr, respectivamente, cuja presença, segundo dados da literatura, deve beneficiar significativamente a resistência desses aços à corrosão, inclusive em equipamentos de processo de petróleo com IAT > 0,5.
- A aspersão térmica de alumínio e posterior tratamento de refusão é uma excelente alternativa a alonização e demais processo de difusão em atmosfera controlada, pois a aplicação pode ser feita em materiais de diversas formas e tamanhos, além de ser muito mais barata e oferecer uma taxa de deposição elevada.
- O tratamento térmico de refusão pode ser utilizado em reparos em campo devido à facilidade de realização e portabilidade dos equipamentos utilizados para este fim.

- Apesar de mais fácil controle dos parâmetros, o tratamento térmico em forno não pode ser utilizado em reparos em campo, restringindo assim a sua utilização nestes fins.

7 TRABALHOS FUTUROS

- Realizar aspersão e posterior refusão utilizando diferentes substratos para avaliar o comportamento de difusão dos intermetálicos frente aos diferentes elementos de liga.
- Realizar ensaio de corrosão em câmara de névoa salina nas amostras onde foi realizado revestimento em substratos diferentes.
- Analisar os resultados de corrosão obtidos nos cupons colocados nas linhas de transferência da REPAR.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASM Handbook, Alloy Phase Diagrams, ASM International, Vol.3, p 2•44 e 2•49. 1999.
2. ASM Handbook, Structural Intermetallics, Desk Edition.
3. ASM Handbook, Surface Engineering, Desk Edition, Vol. 5. 1994.
4. BAKKER, H.; "Diffusion in Solid Metals and Alloys". Numerical Data and Functional relationship in Science an Technology, Vol. 26, p 220-221. 1990.
5. BENAMATI G.; "Effects of Heat Treatment and Cooling rate on Microstructural and Mechanical Characteristics of Aluminide Coatings on MANET Steel". Journal of Nuclear Materials. Vol. 230, p. 214-218. 1996.
6. BERGE VAN DEN, F. M. J.;(1998), "Thermal Spray Processes: an overview". Advanced Materials & Processes, Vol. 154, n.6, p. 31-34. 1998.
7. BLANCO, E.; HOPKINSON, B., "Experience with Naphtenic Acid Corrosion in refinery Distillation Process Units", Corrosion paper 99, 1999.
8. CALLISTER, W. D. JR.; "Materials Science and Engineering : an Introduction", United States of America, 4th ed., 1997.
9. CORREA, L. A.; "Resistência da liga Ferro-Alumínio à corrosão pelo ácido naftênico". Boletim Técnico Petrobrás, Jan/Mar Rio de Janeiro, Brasil, Vol. 33, p.73-79. 1990.
10. COSTA, JR. C.; CALDINE, S. R., "Avaliação da Resistência a Corrosão de aneis Pall em Torre de Destilação a Vácuo". Comunicação interna Cenpes/Petrobras PD-12/88. Rio de Janeiro, Brasil, 1990.
11. DANILOV, B., "The Control of Corrosion in Refinery Vacuum Plants". Anti-Corros., Vol. 22, (No. 8), p 3-6. 1975.
12. DEEVI, S.C.; "Processing, Properties, and Applications of Nickel and Iron Aluminides". Progress in Materials Science. Vol. 42, p. 177-192. 1997.
13. DORFMAN, M. R.; "Thermal Spray". Advanced Materials & Processes, Vol. 160, n. 10, p. 66-68. 2002.
14. DOS SANTOS I., "Corrosão por ácidos naftênicos em unidades de destilação atmosférica e a vácuo". Relatório interno Petróbras/REPLAN, 1992.

15. GABETTA, G.; MANCINI, N.; MONTANARI, L.; "Preliminary Results of a Project on Crude Oil Corrosion", Corrosion paper, 2003.
16. GLASBRENNER, H.; "Comparison of Microstructure and formation of Intermetallic Phases on F82H-mod. and MANET II". *Journal of Nuclear Materials*. V258-263, p. 1173-1177. 1998.
17. GUTZEIT, J., "Naphthenic Acid Corrosion in Oil Refineries". *Materials Performance*, Vol. 16, nº 10, p. 24. 1997.
18. GUY, "Ciência dos Materiais". 1980.
19. HELLER, J. J., "Corrosion of Refinery Equipment by Naphthenic Acid. Mater". *Prot.*, vol. 2 (No. 9), p 90-96. 1963.
20. Intermetallic Alloy Development: A Program Evaluation, National Academy Press, Washington, DC, 51p. 1997.
21. JAYARAMAN, A.; "Naphthenic Acid Corrosion in Refineries a Review". *Revue de L'Institute Francais du Pétrole*, vol. 41, nº 22. 1986.
22. KAPUSTA, S. D.; OOMS, A.; SMITH, A.; BERG, F. VAN DER.; FORT, W.; "Safe Processing of Acid Crudes", Corrosion paper, 2004.
23. KNOW, S.; LEE, J.; "Interface Morphology Between the Aluminide Layer and from Sustrate in the Hot Dipping Aluminizing process". S.P.I. 1981.
24. KOBAYASHI, S.; YAKOU, T.; "Control of Intermetallic Compound Layers at Interface Between Steel and Aluminium by Diffusion-treatment". *Materials Science e Engineering*, Vol. 338, p 44-53. 2002.
25. KREPSKI R. P.; "Thermal Spray: Coating Applications in the Chemical Process Industries". Materials Technology Institute of Chemical Process Industries, Inc, by NACE 2, 8p. 1993.
26. LIMA, C. C.; "Aspersão Térmica – Fundamentos e Aplicações". *Artliber Editora*, São Paulo, 1º ed, 148p. 2001.
27. LISON R.; "Wege zum Stoffschluss über Schweiss und Lötprozesse" – DVS-Verlag GmbH. 1998.
28. LIU, C. T.; "Ni₃Al aluminide alloys". *Structural Intermetallics*, Proceedings of the First International Symposium on Structural Intermetallics, p. 365-377. 1993.

29. MCGILL, W. A.; WEINBAUM, M. J.; "Alonized Heat Exchanger Tubes Give Good High Temperature Service", Materials Performance, Vol. 17, n.1, p. 16-20. 1978.
30. MCGILL, W. A.; WEINBAUM, M. J.; "Aluminum Vapor Diffused Steels Resist Refinery Corrosion", Materials Protection and Performance, Vol. 11, n.7, p. 28-32. 1972.
31. MESSER, B.; TARLETON, B.; BEANTON, M.; FHILLIPS, T.; "New Theory for Naphthenic Acid Corrosivity of Athabasca Oilsands Crudes", Corrosion paper, 2004.
32. MORIGANA, T.; Jpn. Inst. Metals 19, p.578. 1955.
33. Norma ASTM B 117/90, (1990), Standard Test Method of Salt Spray (FOG) Testing, p.19-25.
34. Norma ASTM D 664 - 95, "Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration".
35. Norma ASTM D 974 – 97, "Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration".
36. Norma NACE RM 01 70. (1970), Visual Standard for Surfaces of New Steel Airblast. Cleaned with Sand Abrasive.
37. ODEN, L.L.; KRUG, M. P.; MCCUNE, R. A.; "Analysis of Vapor - Aluminum - Diffused Stainless Steels". Report of Investigations 8629. 1989.
38. OKI, S.; "Diffusion process between thermal sprayed aluminum and the base metals", p. 231-240. 1992.
39. PAREDES R. C.; RODRIGUES, R. M. P. H.; BOND, D.; DA SILVA, P. S. C. P.; LIMA, D. F. B.; "Comparação da obtenção de Intermetálicos Fe/Al através de Aspersão Térmica com alumínio e Alonização". 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Rio de Janeiro, RJ. 2002.
40. PAREDES, R. C.; OLIVEIRA, A. S. C. M.; CAPRA, A. R.; "Formação de Intermetálicos Fe/Al Através de Aspersão Térmica". Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Natal, RN. 2002.
41. PAREDES, R. S. C.; "Estudo de Revestimentos de Alumínio Depositados por Três Processos de Aspersão Térmica para a Proteção do Aço Contra Corrosão Marinha". Tese de Doutorado, UFSC. 1998.

42. PAREDES, R. S. C.; CAPRA, A.; DA SILVA, P. S. C. P.; “Revestimentos Protetores Contra Corrosão a Corrosão pelo Ácido Nafthênico”. Relatório Técnico Projeto Repronaf. 275p. 2003.
43. PETROBRÁS – PETRÓLEO BRASILEIRO S.A., "Seleção e aplicação (por aspersão térmica) do alumínio, zinco e suas ligas como revestimento anticorrosivo". Norma N-2568". 1996.
44. PIEHL, R. L., “Naphthenic Acid Corrosion in Crude Distillation Units”. *Materials Performance*. p. 37. 1998.
45. SAMPSON, E. R.; “Thermal Spray Coatings for Corrosion Protection: An Overview”, Coatings & Linings, Vol. 36, n. 12, p. 27-29. 1997.
46. SIKKA, V. K.; VISWANATHAN, S.; MCKAMEY, C. G.; “Development and commercialization status of Fe₃Al-based intermetallic alloys”. Structural Intermetallics, Proceedings of the First International Symposium on Structural Intermetallics, p. 483-491. 1993.
47. SILVÉRIO, R. B.; PAREDES, R. C.; OLIVEIRA A. S. C. M.; “Iron Aluminide Alloy Development Using Plasma Transferred Arc Coating Process”. Proceedings of Cobem 2003. 2003.
48. SKIPPINS, J.; BELL, K.; KRONK, J.; BAGDASARIN, A.; JOHNSON, D.; 2002, “High Acid Crude”, Chevron Texaco.
49. THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES, “Intermetallic Alloy Development, A Program Evaluation”. National Academy, Washington, D. C., United States of America, p. 7-51. 1997.
50. THORPE, M. L.; “Thermal Spray”, Advanced Materials & Processes, p.50-61. 1993.
51. WEINBAUM, M. J. et al. “Alonizing to Prevent Corrosion in the HPI Sulfur Recovered Plant”. International Conference Sulphur 87, Houston - Texas. 1987.
52. XINGIANG, W.; “Erosion-corrosion of Various Oil-refining Materials in Naphthenic Acid”. *Wear*, Vol. 256, p. 133-144. 2003.

9 APÊNDICE

9.1 Caracterização – Aços Alonizados utilizados na indústria do petróleo.

Os aços alonizados vêm tendo crescente utilização na indústria do petróleo, conforme descrito no capítulo 2. A seguir será mostrada a caracterização detalhada do aço alonizado fornecido pela REPAR.

9.1.1 Análise Química

Para esta aplicação, o substrato é um aço cromo-molibdênio cuja composição química pode ser verificada na tabela 12.

Tabela 12: Composição química de aço Alonizado [%].

C	Mn	Mo	Cr	Ni	Co	Cu	Ti	V	W
0,127	0,424	0,484	5,77	0,0654	<0,050	0,0633	<0,005	0,0062	<0,050
Si	Sn	Pb	Ca	P	S	Al			
0,391	<0,0050	0,0066	0,0017	0,0092	0,0092	0,0532			

9.1.2 Análise Metalográfica

A análise metalográfica revela a existência de regiões distintas. A Figura 63 mostra a microestruturas do aço alonizado.

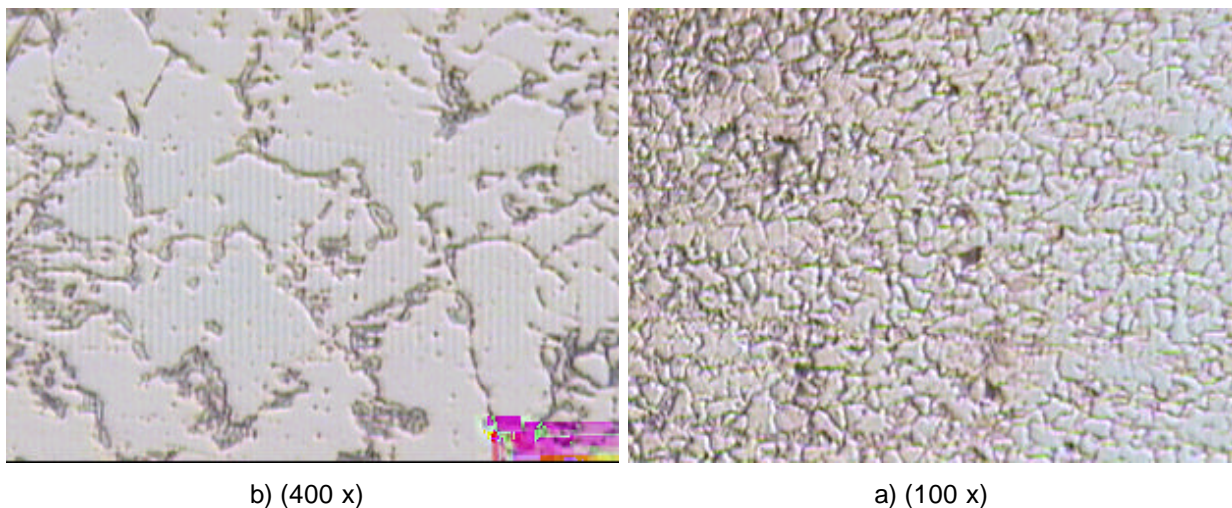


Figura 63. Microestrutura do metal de base sem presença de alumínio. Ataque Nital 2%

As Figuras 63 (a e b) mostram a microestrutura típica de um aço cromo-carbono com estrutura ferrítica. A difusão do Al na temperatura de tratamento (930 a 1050 °C) até a profundidade de 200 μm no substrato de aço é evidenciada na Figura 64.

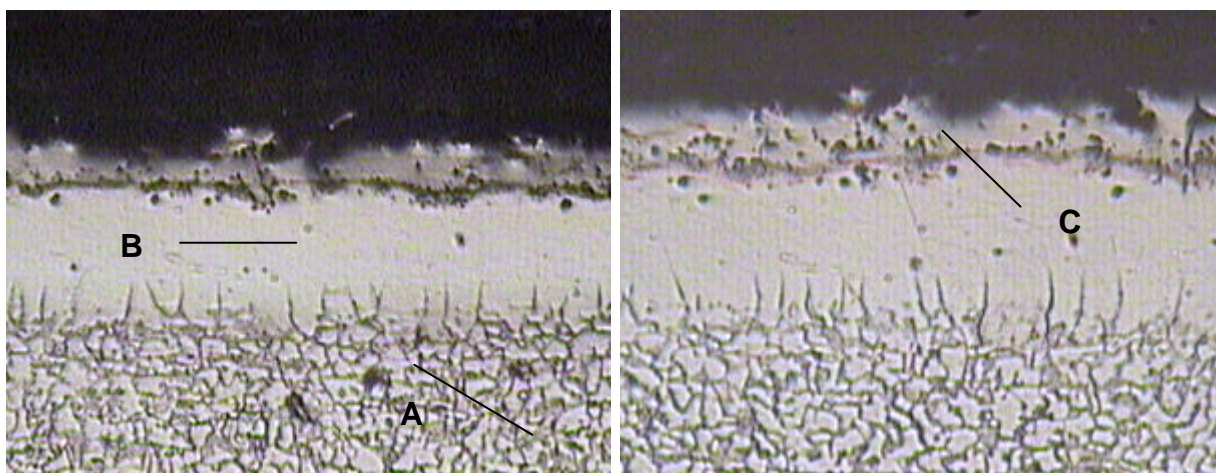


Figura 64. Microestrutura de aço alonizado – substrato de aço ao CrC. Ataque Nital 2% (100X)

Nesta microestrutura (Figura 64) é possível identificar a existência de três regiões: (A) a parte inferior corresponde ao metal de base, (B) a região não atacada pelo reagente Nital (região mais clara) que tem uma espessura aproximada de 140 μm e, (C) uma região mais escura (também não atacada) de aproximadamente 60 μm na superfície do aço.

Na Figura 65 observamos as características da estrutura dos grãos na região onde houve principalmente difusão do Al.

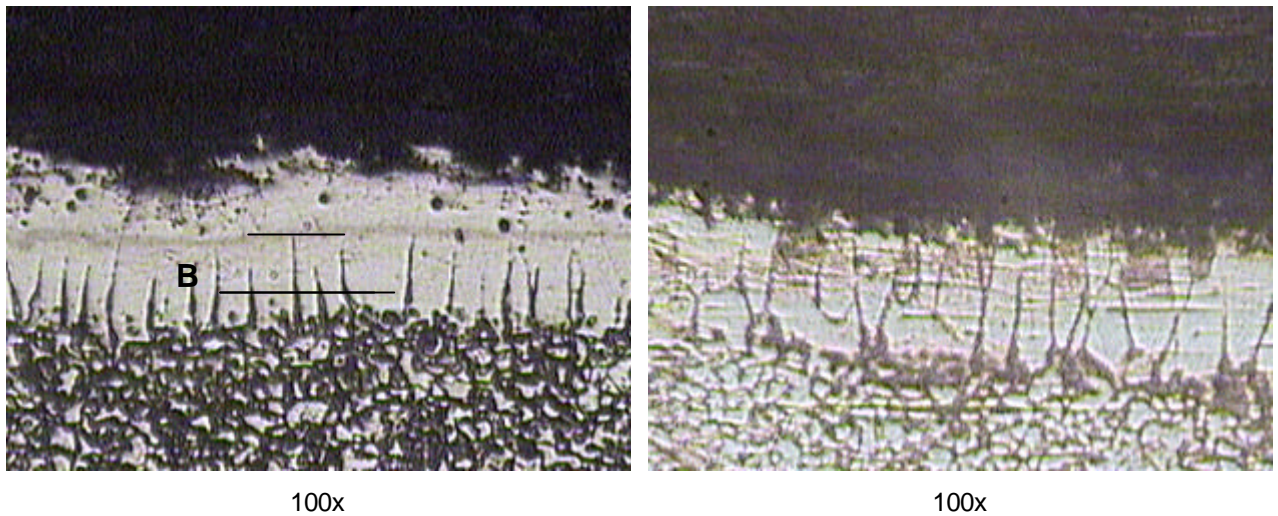


Figura 65. Microestrutura da região onde houve formação de grãos poligonais a colunares nos aços alonizados. Ataque - Marble + Ácido fluorídrico.

Da Figura 65, pode-se identificar que na microestrutura do aço (metal de base), houve uma mudança de estrutura de grãos poligonais (região B «) a colunares com clara direção de crescimento.

Na observação da Figura 65, verifica-se ainda a existência uma linha mais escura (®) que dá início ao crescimento colunar da região que contém alumínio difundido com formação de intermetálicos. Destas figuras pode-se identificar que existe uma característica similar ao fenômeno da alonização no aço inoxidável AISI 304 (Figura 66), onde também existem estas regiões de formação de intermetálicos separadas com uma linha mais escura.

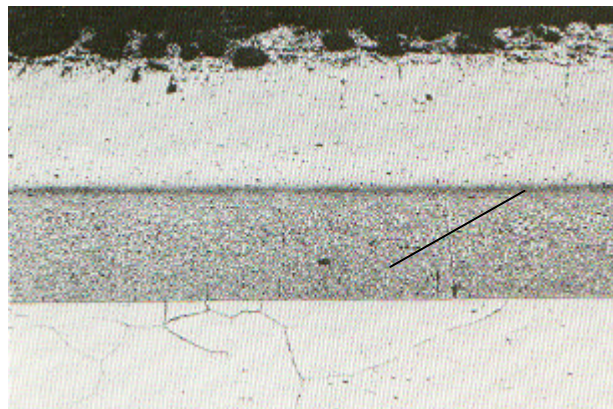
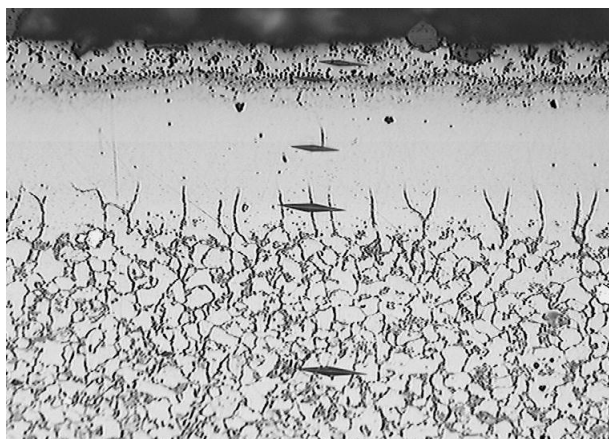
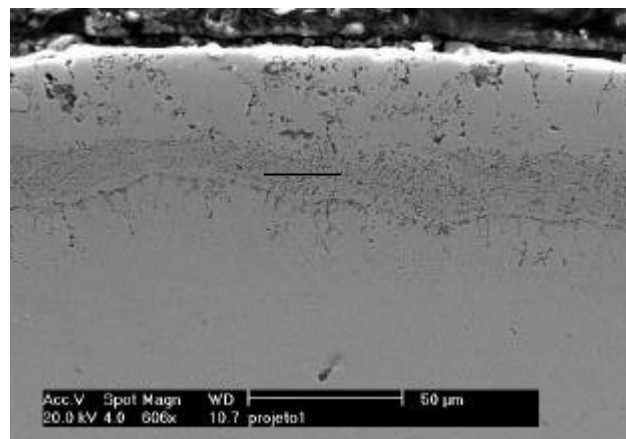


Figura 66. Microestrutura de aço inoxidável AISI 304 alonizado (*ASM Handbook* -1999)

Na Figura 67, observa-se a microestrutura do aço alonizado através de microscópio ótico (a); com identações de microdureza Knoop, e a microestrutura através de microscópio eletrônico de varredura (b).



a) (100X) Nital 2%



b) (600X)

Figura 67: Microestrutura do aço alonizado – substrato de aço ao CrC.

Nesta Figura (a e b), fica ainda mais evidente a região de difusão do alumínio. Pode-se verificar na microestrutura obtida pelo microscópio eletrônico de varredura (b), a linha escura que separa a região mais superficial (Figura 64C), da região mais interna (Figura 64B).

As Figuras 68 e 69 mostram regiões diferentes na superfície alonizada.

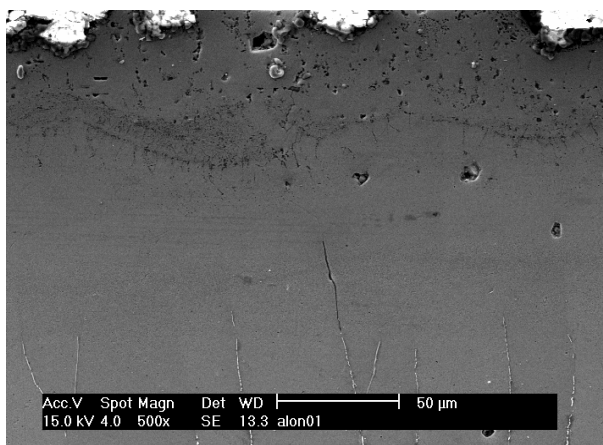


Figura 68: Região escura central

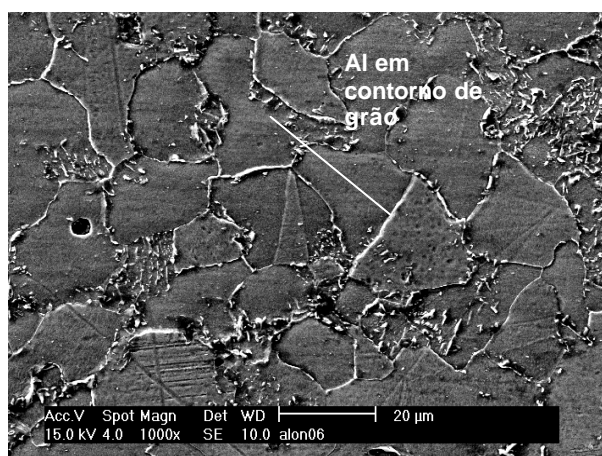


Figura 69: Alumínio em contorno de grão

Na Figura 68 verifica-se a região central da camada alonizada com maior aumento. Nesta região ocorreria uma formação mais intensa de intermetálicos e a

separação entre os intermetálicos ricos em alumínio, região superior, dos intermetálicos ricos em ferro.

A Figura 69 mostra uma região de interface entre o revestimento de alumínio e o substrato. Identifica-se neste ponto a presença de alumínio nos contornos de grão.

9.1.3 Difração de raios-X - Difusão do alumínio no aço CCrMo

Nos aços alonizados, segundo a literatura formam-se principalmente três fases intermetálicas: FeAl_2 (ξ), Fe_2Al_5 (η) e FeAl_3 (q). Este processo permite a formação de duas regiões aluminizadas, uma camada externa e uma interna, sendo que a camada externa é formada pelos intermetálicos FeAl_3 . A camada mais interna caracteriza-se por ser do tipo Fe_2Al_5 de maior espessura e com grãos colunares direcionados, de acordo com publicação de Know and Lee (1981).

Estes aços alonizados são muito resistentes à corrosão, de acordo com Weinbaum and McGill (1987) e Oden et al. (1989). A liga de aço que contém 6% de Al tem resistência à corrosão equivalente ao aço inoxidável 18Cr-8Ni, quando testado em meio que contém 2% de H_2S em diferentes temperaturas (de 260 °C até 540 °C). Quando comparada à liga de alumínio e ferro com os aços inoxidáveis AISI 316 em diferentes concentrações de H_2S , os resultados mostram que a liga de aço com 10 % de Al tem resistência à corrosão superior que os aços inoxidáveis austeníticos do tipo AISI 316.

Na região escura superficial (Fig 64C), formaram-se uma grande quantidade de intermetálicos Fe/Al do tipo $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$, $\text{Fe}_{24}\text{Al}_{76.8}$, FeAl_2 , FeAl , FeAl_5 , Fe_3Al .

Na região mais clara (Figura 64B), foi verificado a presença de alumínio sob a forma de intermetálicos Fe/Al do tipo Fe_3Al e Fe_2Al , e com alumínio nos contornos de grão do metal de base.

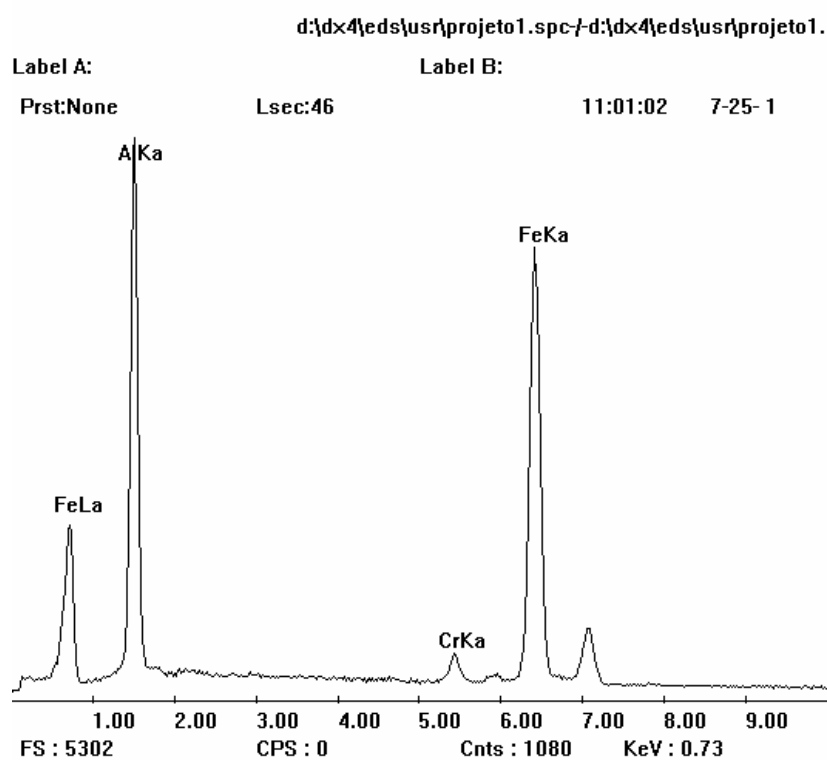
Isto é reforçado pela análise pontual de EDS realizado no MEV e pode estar relacionado com a maior temperatura e maior concentração de alumínio na superfície de aço, o que permite a formação de maior quantidade e tipos de

intermetálicos na superfície que na região mais clara. A avaliação da quantidade de alumínio obtida por MEV pode ser observada na tabela 13.

Tabela 13. Resultados da análise EDS realizado no MEV.

Região de medição	Alumínio	Ferro
	% peso	% peso
Mais clara	28.3	57.7
Escura	32.2	56.4

Nas Figuras 70 e 71, podemos verificar os gráficos EDS obtidos na análise no MEV.



a)

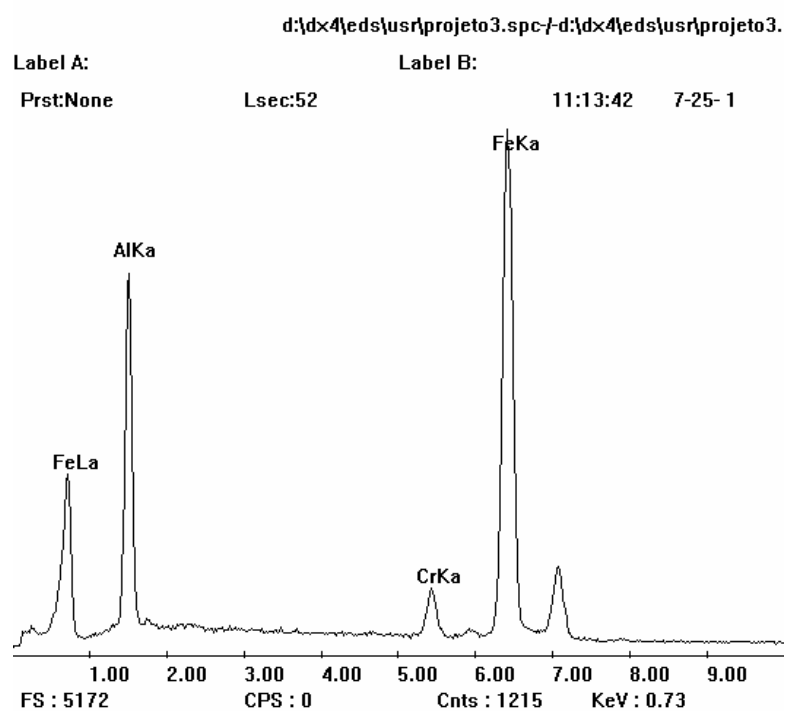


Figura 70: Análise EDS. (a) Região escura superficial e (b) Região clara.

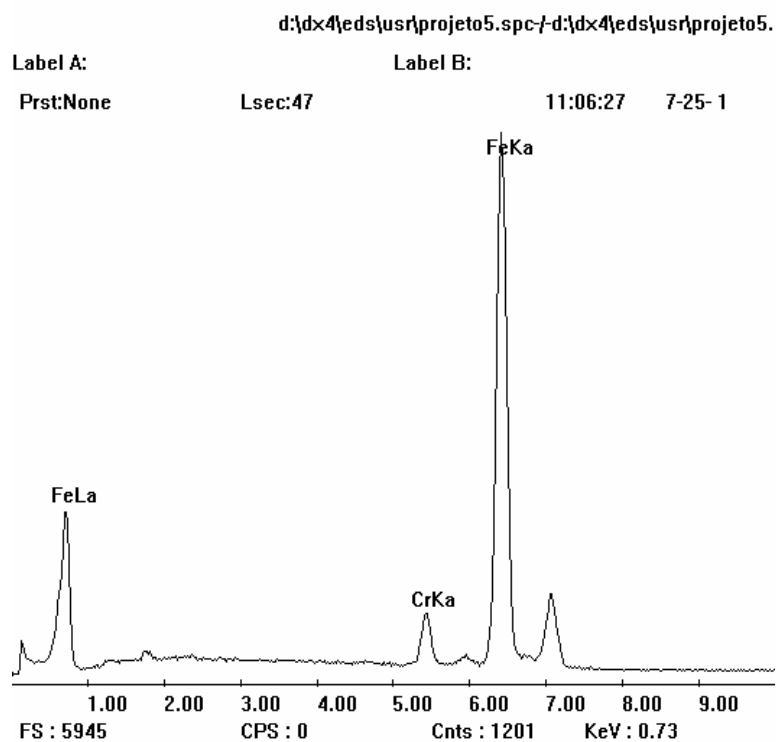


Figura 71: Análise EDS substrato aço alonizado.

Através dos gráficos EDS podemos verificar que realmente a região mais superficial (Figura 70a) obteve uma maior difusão de alumínio, enquanto que no substrato (Figura 71) não se verifica a presença de alumínio.

9.1.4 Análise de microdureza

Para determinação dos valores de microdureza, foram realizados perfis de Vickers 0,5 Kg e Knoop 0,1 Kg. Para o perfil de microdureza Vickers foram analisadas 3 regiões distintas: A mais escura superficial, a mais clara e o substrato. Como existiam regiões mais estreitas, fez-se necessário também a utilização do perfil de microdureza Knoop. As regiões onde as medições foram feitas estão marcadas na Figura 67. As Figuras 72 e 73 mostram estes perfis.

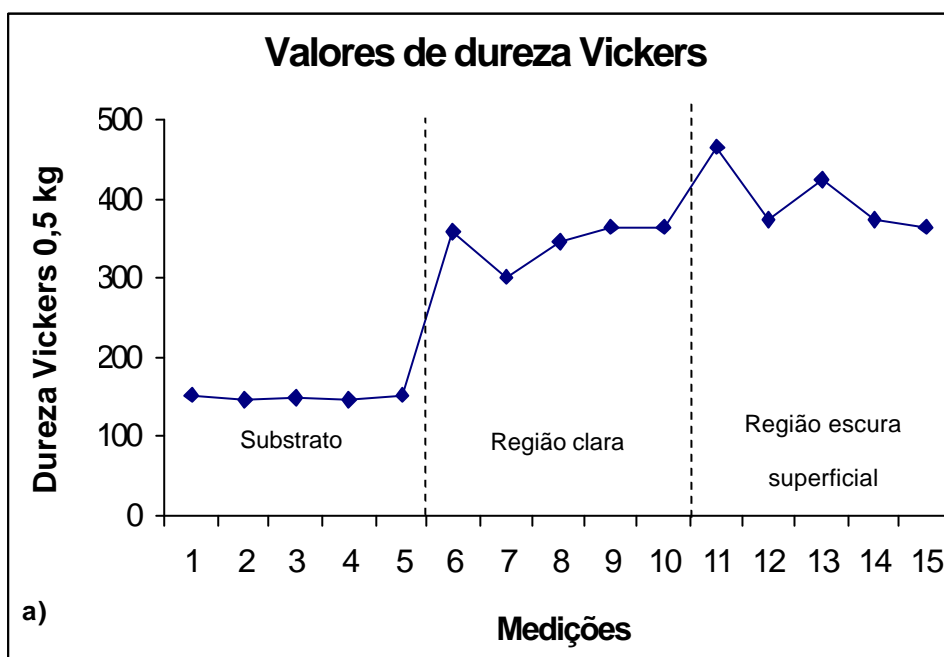


Figura 72. Perfil de microdureza Vickers 0,5 Kg – aço alonizado

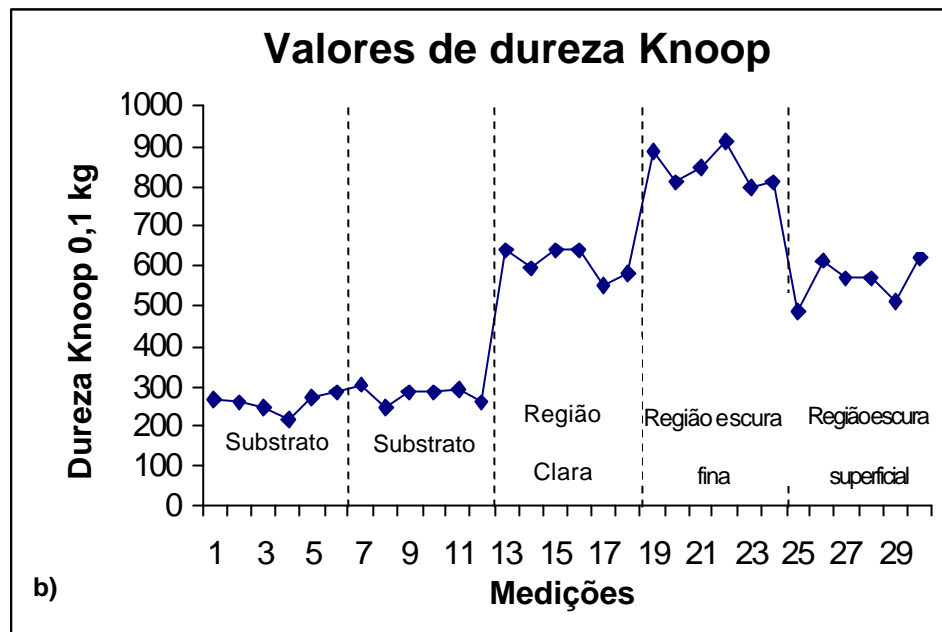


Figura 73. Perfil de microdureza Knoop 0,1 Kg – aço alonizado

Os resultados de dureza observados na Figura 72 permitem verificar que, a região onde foi formada uma camada mais densa de intermetálicos atingiu uma maior dureza, sendo menor a dureza onde se tem só alumínio difundido. Segundo Know (1981), a região escura mais fina estaria constituída de compostos mais duros e frágeis do tipo Fe_2Al_5 que representa uma região onde podem ocorrer trincas. Pelo perfil de microdureza Knoop, pode-se perceber que a linha escura e fina (entre a escura superficial e a mais clara - Figura 64), possui dureza mais elevada, em função também da maior concentração de intermetálicos.

9.2 Cupons de Aço Aspergido e Refundido

Os cupons para serem aspergidos e refundidos foram fornecidos pela Refinaria Presidente Getúlio Vargas – REPAR. O material é um aço carbono com 5% de cromo e 1,5% de molibdênio. O mesmo usado como substrato da alonização. O cromo, além de melhorar a resistência à corrosão, é utilizado também para aumentar a ductibilidade dos intermetálicos Fe/Al, principalmente os ricos em alumínio. (Deevi, 1997).

A Figura 74 mostra os cupons montados no dispositivo onde serão aspergidos com alumínio e sofrerão posterior refusão.

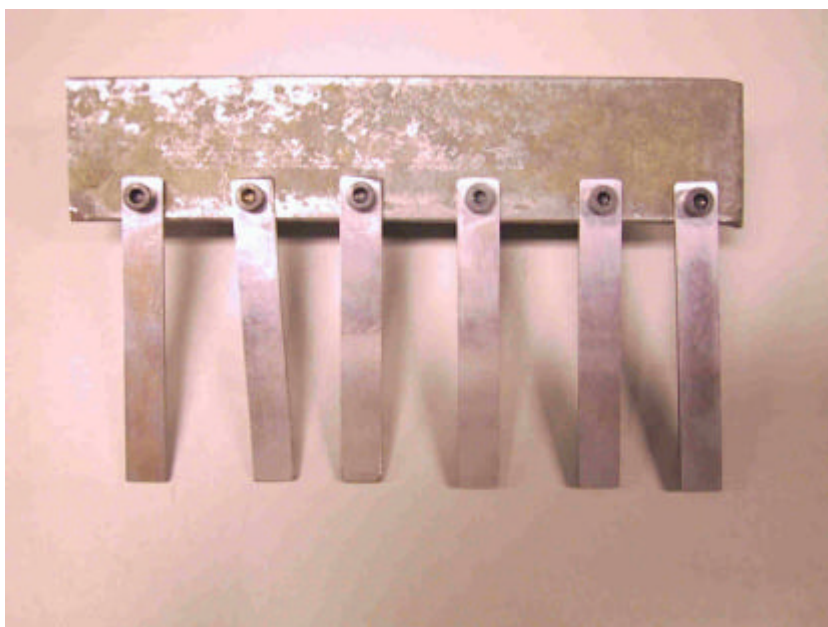


Figura 74: Cupons de aço 5Cr-1/2Mo montados no dispositivo

O processo de aspersão térmica utilizado foi chama oxiacetilênica. A refusão foi feita utilizando-se maçarico de corte e solda. As Figuras 75 e 76 mostram o processo de refusão.

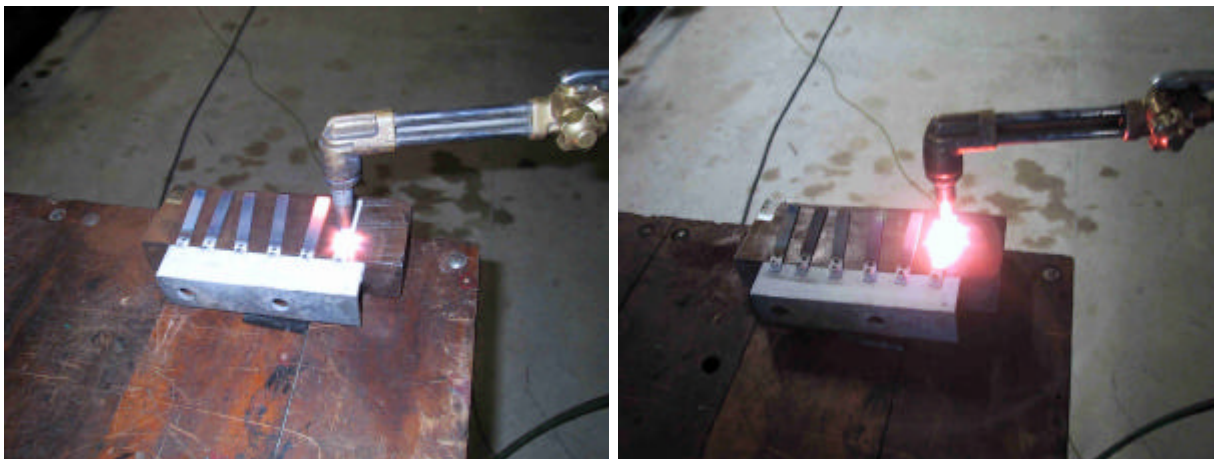


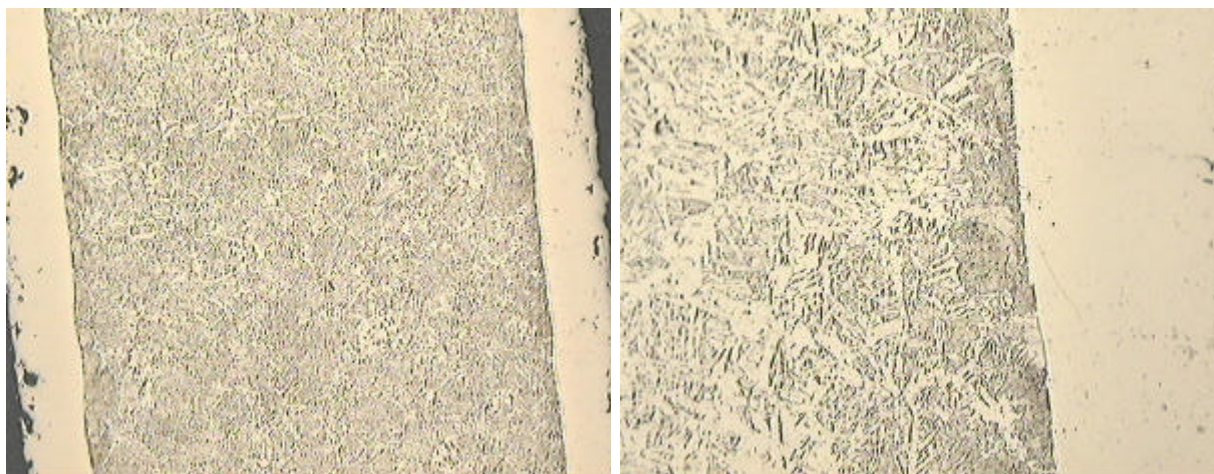
Figura 75: Processo de Refusão em substrato de aço 5Cr ½ Mo



Figura 76: Cp's de aço 5Cr ½ Mo refundidos

9.2.1 Análise metalográfica

Através da análise metalográfica, podemos verificar que a microestrutura obtida foi semelhante àquela obtida nos corpos de prova de aço carbono aspergidos e refundidos, com uma vantagem. A quantidade de poros formada na região de difusão e formação de intermetálicos foi baixa, com isso a proteção contra a corrosão fica mais garantida. A Figura 77 mostra as microestruturas do material.



a(100X) Nital 2%

b(200X) Nital 2%

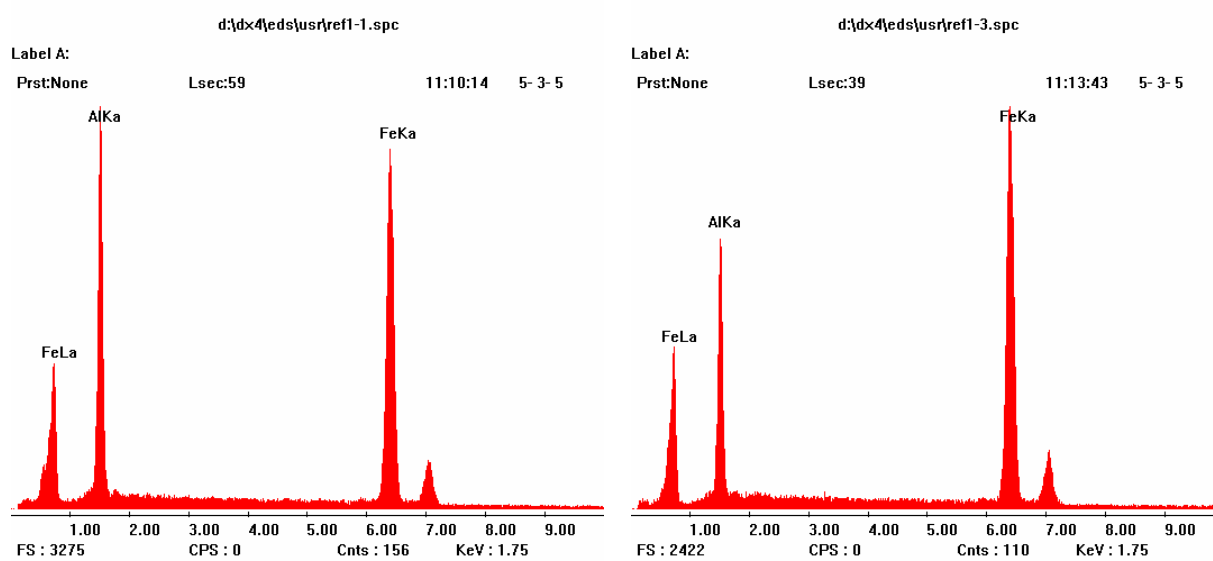
Figura 77: Microestrutura dos cupons de aço 5Cr ½ Mo refundidos

A Figura 77 refere-se a uma sessão transversal dos cupons, onde podemos verificar a parte branca, não atacada pelo reagente Nital, que refere-se a região de formação de intermetálicos, e o substrato, atacado pelo reagente.

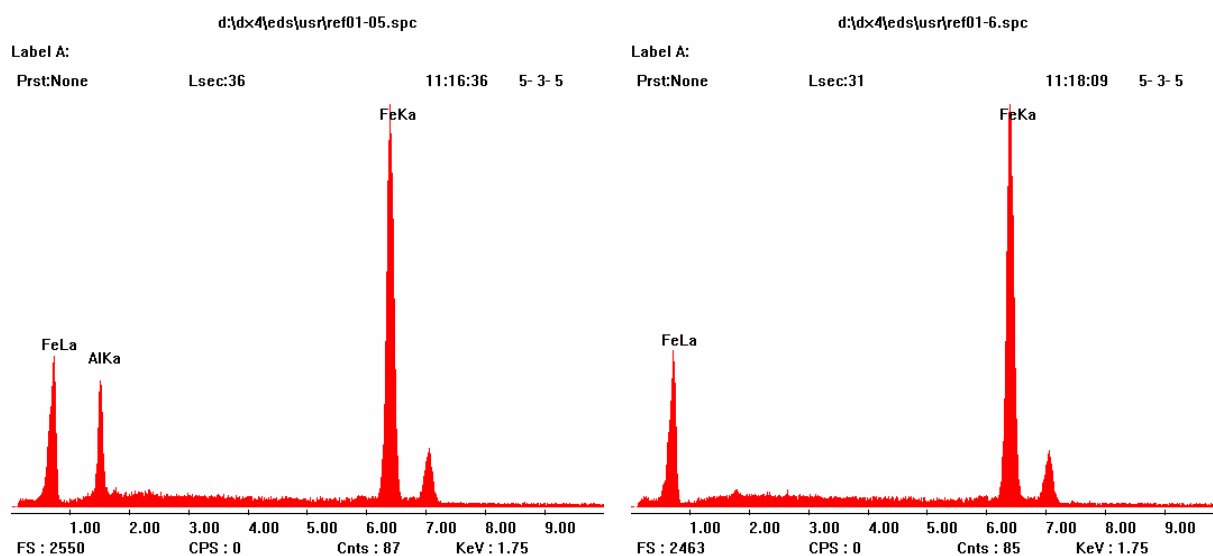
10 ANEXOS

10.1 Gráficos EDS

Amostra de aço carbono refundida por processo automatizado - REF 01



(a) Região próxima à superfície

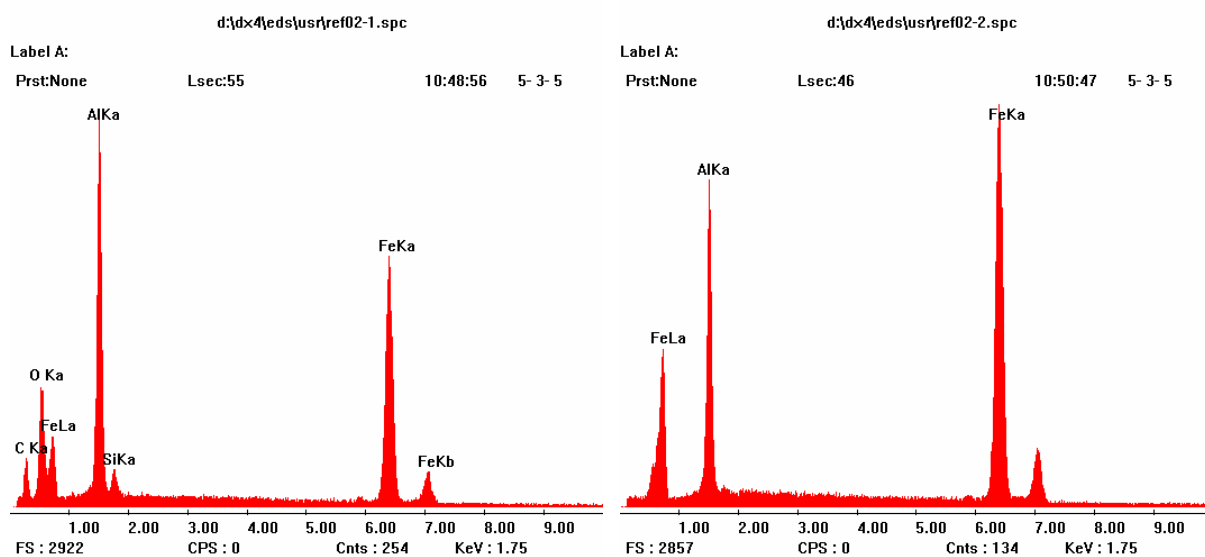


(b) Região próxima ao substrato

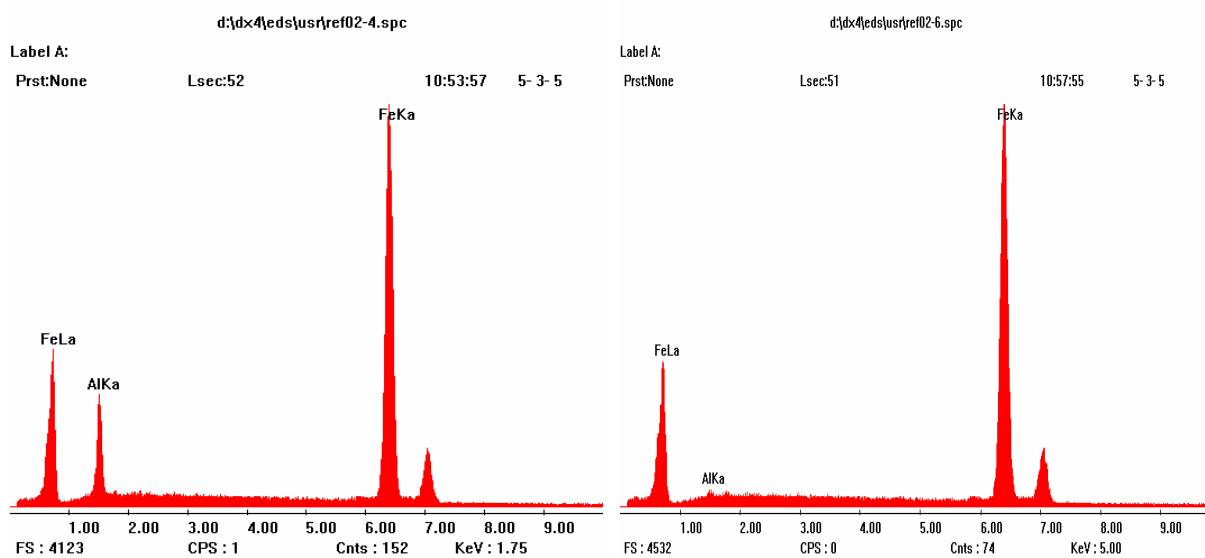
(c) Substrato

Figura 78: Gráficos EDS – Amostra refundida por processo automatizado (REF 01)

Amostra de aço carbono refundida por processo automatizado e ensaiada em câmara Salt Spray – REF 02



(a) Região próxima à superfície

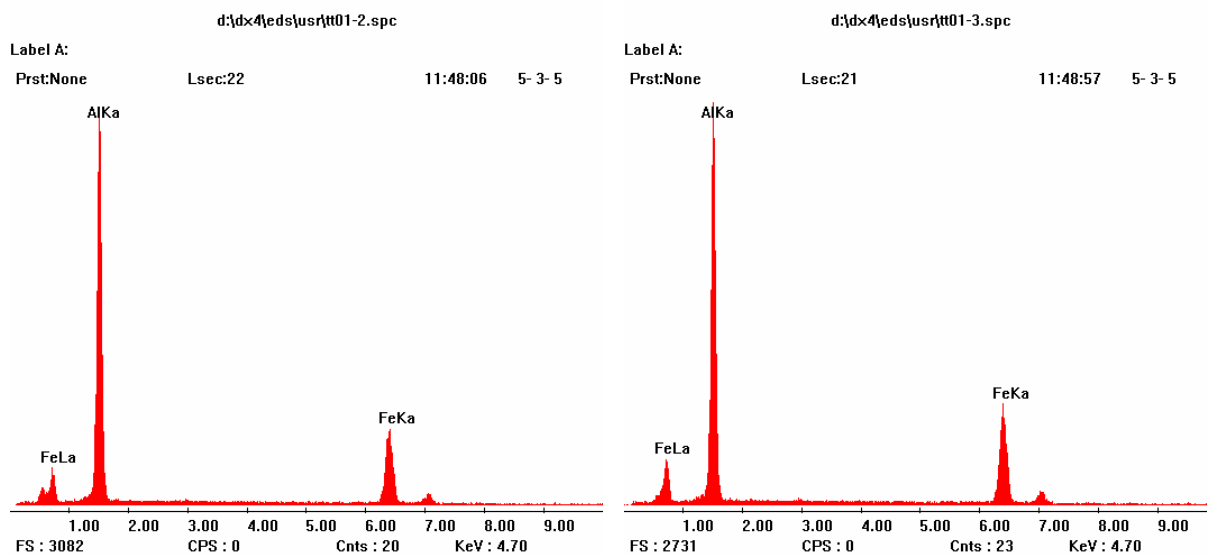


(b) Região próxima ao substrato

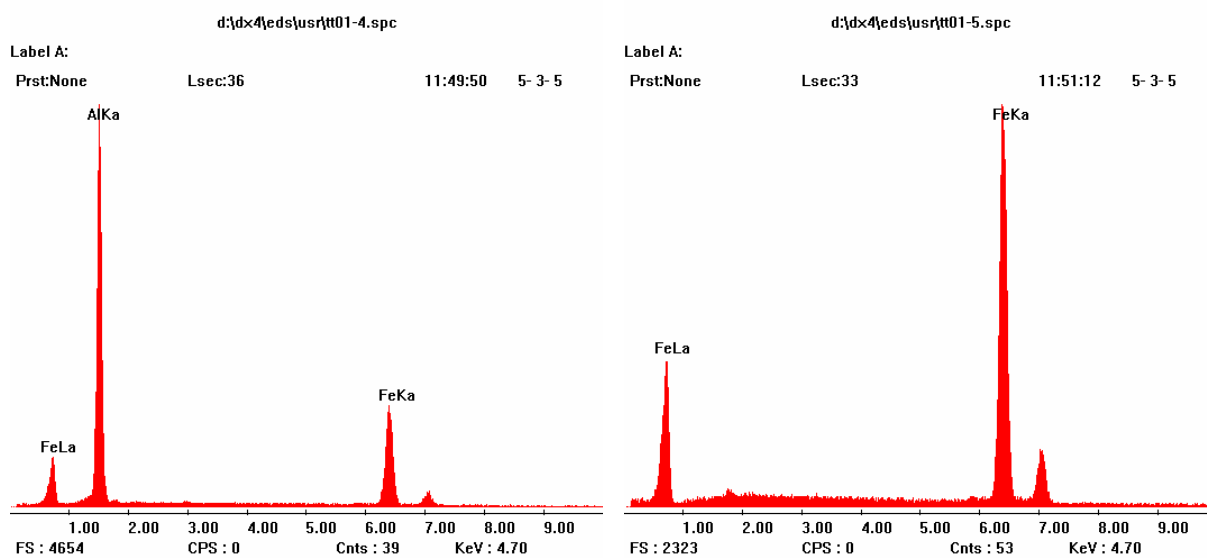
(c) Substrato

Figura 79: Gráficos EDS – amostra ensaiada em câmara Salt Spray (REF 02)

Amostra tratada termicamente a 700 °C durante 3 horas – TT01



(a) Região próxima à superfície

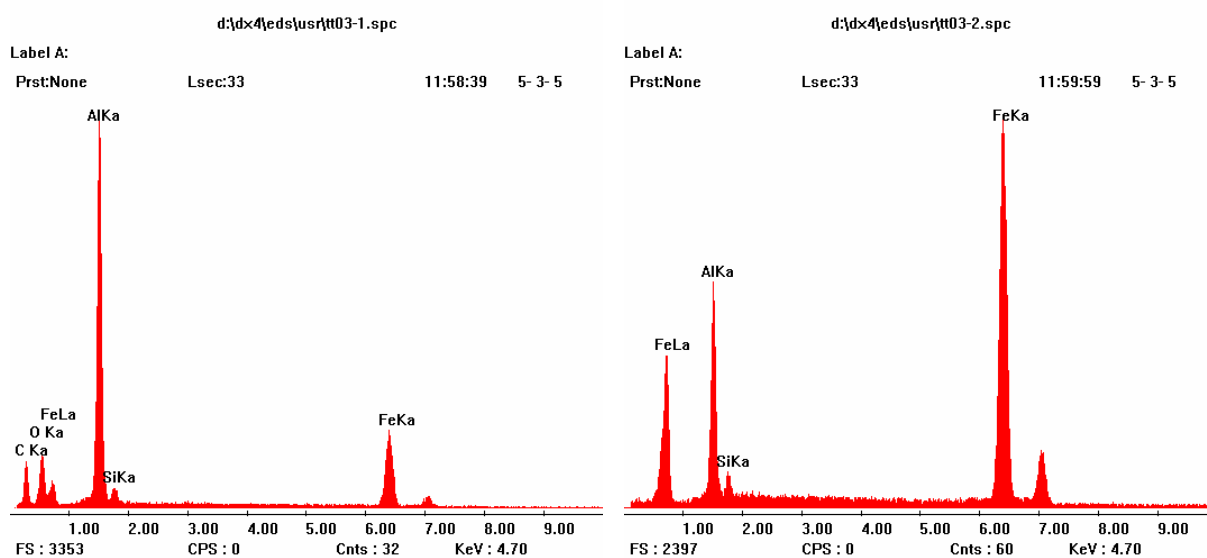


(b) Região próxima ao substrato

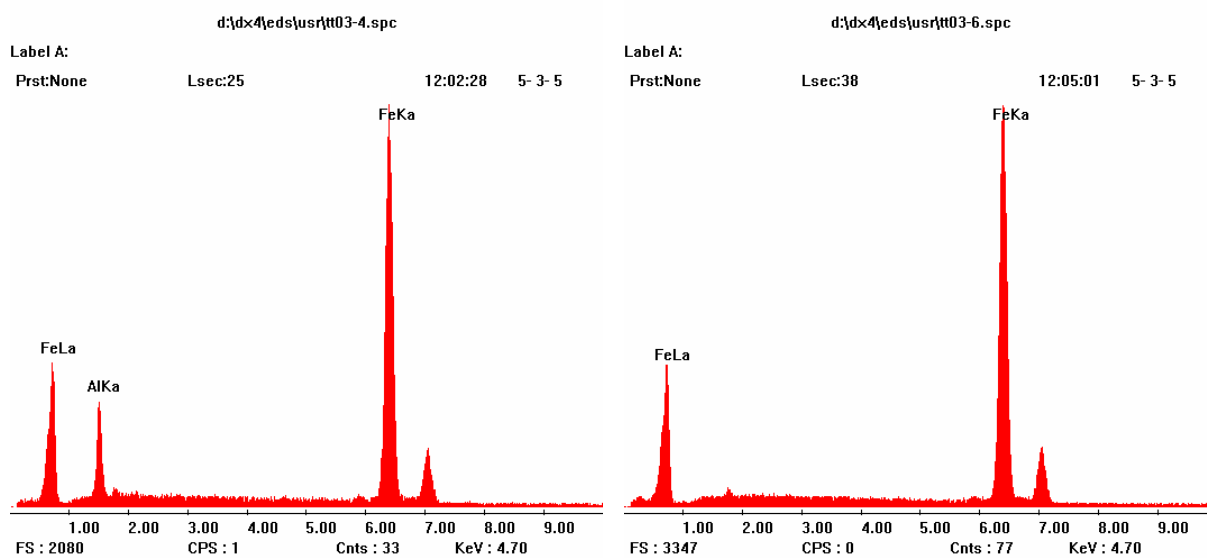
(c) Substrato

Figura 80: Gráficos EDS – Amostra tratada termicamente em forno a 700 °C durante 3 horas (TT 01)

Amostra tratada termicamente a 1100°C durante 3 horas – TT03



(a) Região próxima à superfície



(b) Região próxima ao substrato

(c) Substrato

Figura 81: Gráficos EDS – Amostra tratada termicamente em forno a 1100 °C durante 3 horas (TT 03)